Thermische und kristallographische Untersuchung der ternären Systeme aus Lithium-, Natrium-, Kaliumchlorid und Calcium-, Strontium-, Bariumchlorid.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Walter Schaefer
aus Berlin.

Tag der Promotion: 14. Juli 1919.

203

Thermische und kristallographische Untersuchung der ternären Systeme aus Lithium-, Natrium-, Kaliumchlorid und Calcium-, Strontium-, Bariumchlorid.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

von

Walter Schaefer
aus Berlin.

Tag der Promotion: 14. Juli 1919.

Referenten:

Herr Geheimer Bergrat Prof. Dr. Th. Liebisch.

Herr Geheimer Regierungsrat Prof. Dr. E. Beckmann.

Separat-Abdruck aus dem Neuen Jahrbuch für Mineralogie etc. Beil.-Bd. XLIII.

Stuttgart.

E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung

(Erwin Nägele)

1919.

Druck von Carl Grüninger Nachf. Ernst Klett, Buchdruckerei Zu Gutenberg, Stuttgart.

Dem Andenken meiner lieben Eltern.

Thermische und kristallographische Untersuchung der ternären Systeme aus Lithium-, Natrium-, Kaliumchlorid und Calcium-, Strontium-, Bariumchlorid.

Von

Walter Schaefer in Berlin.

Mit Taf. I, II und 33 Textfiguren.

Bisher wurden in Dreistoffsystemen aus Halogeniden ein- und zweiwertiger Metalle[1] ternäre Mischkristalle, in denen nicht zwei Komponenten gegenüber dem dritten Bestandteile vorherrschen, nur ein einziges Mal nachgewiesen, nämlich in dem von E. Matthes untersuchten System aus dem Chlorid, Bromid und Jodid des Silbers. Im kristallisierten Zustand sind Silberjodid A und Silberchlorid C nur beschränkt mischbar, während Silberbromid B mit A und C kontinuierliche Mischkristallreihen bildet. Die Nichtmischbarkeit von A und C bedingt im ternären Gebiet ABC das Auftreten einer vom eutektischen Punkt E des Randsystems A—C ausgehenden Grenzkurve DG[2], deren Projektion in das Konzentrationsdreieck A'B'C' des Raumdiagramms D'G' ist (Fig. 1). Im System aus Chlor-, Brom- und Jodsilber erstreckt sich nach

[1] F. Matthes, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXI. 342. 1911. — H. Brand, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXII. 627. 1911. — H. Gemsky, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVI. 513. 1913. — K. Treis, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVII. 766. 1914. — E. Vortisch, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVIII. 185. 1914.

[2] G. Bruni, Rend. Acc. Linc. [5.] 9. 2. 1900.

E. Matthes diese Kurve bis B. Indessen hat E. Jänecke[1] darauf aufmerksam gemacht, daß sie nicht in B endigen könne.

Die theoretischen Grundlagen für den Kristallisationsverlauf ternärer Mischkristalle in Dreistoffsystemen wurden von F. A. H. Schreinemakers[2] geschaffen. E. Jänecke[3] sowie

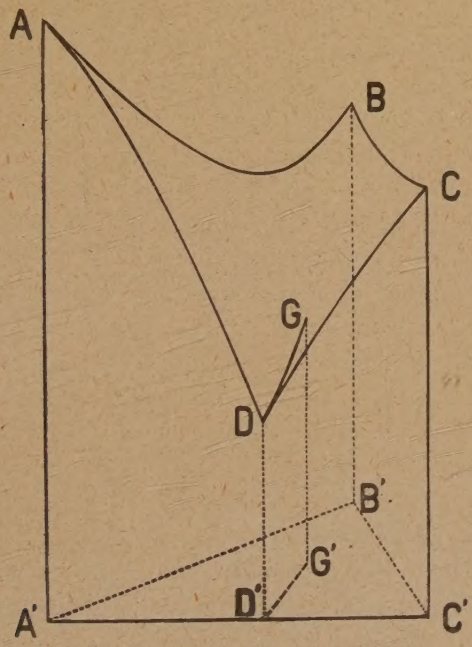


Fig. 1. Raumdiagramm des ternären Systems Silberjodid (A)—Silberbromid (B)—Silberchlorid (C).

N. Parravano und G. Sirovich[4] gaben Ergänzungen dazu, indem sie das Auftreten von Mischungslücken mit in Betracht zogen und auf einige besondere Fälle von Dreistoffsystemen aus Metallen experimentell anwandten, von denen

[1] E. Jänecke, Metallurgie. **8**. 603. 1911.

[2] F. A. H. Schreinemakers, Mischkristalle in Systemen dreier Stoffe. Zeitschr. f. phys. Chem. **50**. 169. 1904; **51**. 547. 1905; **52**. 513. 1905.

[3] E. Jänecke, Isomorphie ternärer Mischungen bei Vorhandensein von Mischungslücken. Zeitschr. f. phys. Chem. **67**. 641. 1909.

[4] N. Parravano und G. Sirovich, I fenomeni di cristallizzazione nei sistemi ternari. Gazz. Chim. Ital. **41**. 1. 417. 1911.

hier nur das System Kupfer—Silber—Gold[1] genannt sei, weil dessen Kristallisationstypus mit demjenigen des aus den Silberhalogeniden gebildeten übereinstimmt. Aber nur in dem von E. Jänecke untersuchten System Cu—Ag—Au ist die Ausdehnung der Mischungslücke bestimmt worden.

Es erschien daher angebracht, weitere Beispiele für den Typus zu bringen, der dadurch charakterisiert ist, daß die Bildung ternärer Mischkristalle durch das Auftreten einer von einem der Randsysteme ausgehenden Mischungslücke eingeschränkt wird. Nach den schon bekannten binären Systemen war zu schließen, daß die Dreistoffsysteme

I. Lithiumchlorid—Natriumchlorid—Kaliumchlorid und

II. Calciumchlorid—Strontiumchlorid—Bariumchlorid

für eine derartige Untersuchung benutzt werden konnten, denn unter ihren Randsystemen sind die kontinuierlichen Mischungsreihen vorhanden:

1. Lithiumchlorid—Natriumchlorid[2]
2. Natriumchlorid—Kaliumchlorid[3] und
3. Calciumchlorid—Strontiumchlorid[4]
4. Strontiumchlorid—Bariumchlorid[4],

während in

5. Lithiumchlorid—Kaliumchlorid[2]
6. Calciumchlorid—Bariumchlorid[4]

weder Misch- noch Verbindungsfähigkeit nachgewiesen worden war.

Die kontinuierlichen Mischkristalle der Systeme 1—3 sind bei tieferen Temperaturen nicht existenzfähig. Es sind also im kristallisierten Zustand Mischungslücken vorhanden. Daher wurde weiter der Einfluß dieser Entmischungsvorgänge auf den Verlauf der Grenzkurven untersucht.

---

[1] E. Jänecke, Metallurgie. 8. 603. 1911. II; — Zeitschr. f. angew. Chem. 25. 935. 1912.

[2] S. F. Zemczuzny und F. Rambach, Zeitschr. f. anorg. Chem. 65. 403. 1910.

[3] N. S. Kurnakow und S. F. Zemczuzny, Zeitschr. f. anorg. Chem. 52. 186. 1907. — H. Brand, a. a. O. 638. — H. Gemsky, a. a. O. 527. — K. Treis, a. a. O. 790.

[4] C. Sandonini, Rend. Acc. Linc. [5.] 20. 1. 496. 1911. — E. Vortisch, a. a. O. 197.

In dem vierten System, Strontiumchlorid—Bariumchlorid, in dem eine Spaltung der Mischkristalle nicht zu konstatieren war, macht sich dagegen die Dimorphie des Bariumchlorids in einer Umwandlung der primär ausgeschiedenen Mischkristalle geltend. Da Bariumchlorid mit Calciumchlorid und Strontiumchlorid ternäre Mischkristalle bildet, so war hier ferner der durch die Dimorphie bedingte Umwandlungsvorgang auch im ternären Gebiet zu verfolgen.

Abgesehen von der Dimorphie des Bariumchlorids und der fehlenden Entmischung in dem System Strontiumchlorid—Bariumchlorid wiesen die beiden Dreistoffsysteme übereinstimmende Randsysteme auf. Es war daher zu erwarten, daß die Chloride der Alkalimetalle unter sich ein ähnliches Verhalten in bezug auf ihre gegenseitige Mischfähigkeit im kristallisierten Zustand zeigen würden wie die Chloride der Erdalkalimetalle. Bei der Nachprüfung der vorliegenden Angaben über die obengenannten Randsysteme stellte sich indessen eine Abweichung zwischen den beiden ursprünglich gleich erscheinenden ternären Typen heraus, da die Mischungen aus Calciumchlorid und Bariumchlorid nicht eutektisch kristallisieren, sondern die inkongruent schmelzende Verbindung $CaCl_2 . BaCl_2 = D_{11}$ auftritt, über die ich bereits früher berichtet habe[1]. Dadurch ergab sich die Möglichkeit, mit der Untersuchung des Dreistoffsystems Calciumchlorid—Strontiumchlorid—Bariumchlorid einen neuen ternären Kristallisationstypus experimentell zu erforschen.

Kristallisationsverlauf in einem Dreistoffsystem mit unbegrenzter Mischbarkeit der Komponenten in zweien der Randsysteme und völliger Nichtmischbarkeit im dritten.

(Fig. 2—10.)

Wenn in zwei Randsystemen eines ternären Systems A—B—C kontinuierliche Reihen von Mischkristallen AB und BC auftreten, die Komponenten des dritten A und C dagegen im kristallisierten Zustande nicht mischbar sind und die

[1] W. Schaefer, dies. Jahrb. 1914. I. 15—24.

binären Mischkristalle AB mit C und BC mit A die Bildung von ternären Mischkristallen eingehen, dann läßt sich im Konzentrationsdreieck A'B'C' (Fig. 2) eine Begrenzungskurve A'F'C' angeben, die das Gebiet der vollkommenen Mischfähigkeit $\mathfrak{M}'$ (= A'F'C'B') gegen die Mischungslücke $\mathfrak{L}'$ (= A'F'C'A') abgrenzt. Errichtet man, um die Kristallisationsvorgänge in schmelzflüssigen Mischungen aus dem Konzentrationsgebiet $\mathfrak{M}'$ zu verfolgen, nach F. A. H. Schreinemakers[1] für eine bestimmte Temperatur T die ζ-Werte der flüssigen Phasen ζ_l und der Mischkristalle ζ_s als Lote auf diesem Teil des Konzentrationsdreiecks, so erhält man in dem Potentialprisma über A'B'C' zwei Flächen: die ζ-Fläche der Flüssigkeiten und die ζ-Fläche der Mischkristalle. Der niedrigste ζ-Wert gibt für T die stabile Modifikation an. Sind bei einer gegebenen Temperatur alle durch das Konzentrationsdreieck dargestellen Gemische flüssig, so hat die Flüssigkeitsfläche die niedrigste Lage, so daß sie vollständig unter der Mischkristallfläche liegt. Aus thermodynamischen Betrachtungen folgt, daß sich bei Temperaturerniedrigung beide Flächen aufwärts bewegen. Wie die Erfahrung lehrt, nehmen dabei die ζ-Werte der flüssigen Phasen schneller zu als die der kristallisierten. Daher berühren sich beide Flächen bei einer bestimmten Temperatur. Die Berührung findet bei der höchsten Schmelztemperatur des ganzen Systems statt. Die Projektion des Berührungspunkts liegt also a) in einer Ecke des Konzentrationsdreiecks, wenn ein reiner Stoff (A, B oder C) die höchste Schmelztemperatur hat, b) in einer Seite, wenn die Kristallisations-

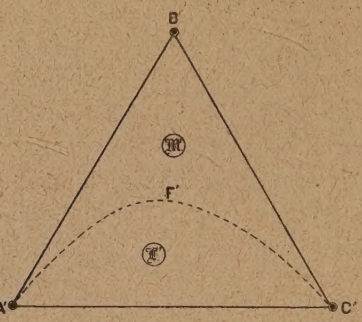


Fig. 2. Konzentrationsdreieck eines ternären Systems, worin das Gebiet ternärer Mischkristalle $\mathfrak{M}'$ durch eine Lücke $\mathfrak{L}'$ eingeschränkt ist. Die Begrenzungskurve A'F'C' trennt beide Gebiete.

[1] F. A. H. Schreinemakers, a. a. O. 50. 169.

kurve eines der Randsysteme ein Maximum von höherer Schmelztemperatur als die eines reinen Stoffes aufweist, c) im Innern des Konzentrationsdreiecks, denn sowohl die Kristallisationsfläche ternärer Mischkristalle als auch die einer ternären Verbindung können Temperaturmaxima aufweisen, die höher liegen als die schon genannten Schmelztemperaturen.

Bei weiterer Temperaturerniedrigung schneiden sich die beiden Flächen in einer Durchdringungslinie e f (Fig. 3).

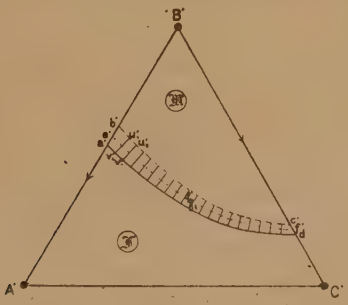


Fig. 3. Verlauf der Isothermen bei der Temperatur T_1 (nach F. A. H. Schreinemakers).

a' d' = Flüssigkeits- oder Erstarrungsisotherme (ausgezogen).
b' c' = Mischkristall- oder Schmelzisotherme (gestrichelt).
e' f' = Durchdringungslinie der ζ-Flächen.
$u_1' v_1'$, $u_2' v_2'$ = Konjugationslinien.
$\mathfrak{H}'$ = Heterogenes Band.
$\mathfrak{M}'$ = Gebiet der kristallisierten Phase (Mischkristalle).
$\mathfrak{F}'$ = Gebiet der flüssigen Phase.

I a. In der Fig. 3, in dem die Kristallisationskurven der Mischkristallreihen A—B und B—C weder Minima noch Maxima aufweisen und B die höchste Schmelztemperatur hat[1], stellt $\mathfrak{H}_1'$ die Projektion eines Zweiphasenbereiches für die Temperatur T_1 dar. Bei dieser Temperatur ist ein Teil der Gemenge noch flüssig, nämlich der des Gebietes $\mathfrak{F}'$ des Konzentrationsdreiecks, während die Gemenge aus dem Gebiet $\mathfrak{M}'$ kristallisiert sind. Die zwischen $\mathfrak{F}'$ und $\mathfrak{M}'$ liegenden Gemenge der Konzentrationen $\mathfrak{H}_1'$ existieren als flüssige und kristallisierte Phasen im heterogenen Gleichgewicht nebeneinander. Wird an dem Mantel der Flüssigkeiten ζ_1 und der

[1] Die in den Figuren eingezeichneten Pfeile geben die Richtung des Temperaturabfalls an.

Mischkristalle ζ_s eine Ebene abgerollt, so stellen die Berührungspunkte z. B. u_1 und v_1, u_2 und v_2 die Phasen dar, die miteinander im heterogenen Gleichgewicht stehen. In Fig. 3 sind diese Punkte und die Konjugationslinien, die zusammengehörige Berührungspunkte verbinden, in die Ebene des Konzentrationsdreiecks projiziert. Bewegt man die angelegte Ebene in der Weise, daß ständig beide ζ-Flächen berührt werden, so entsteht links und rechts von der Durchdringungslinie dieser Flächen je eine Kurve ad und bc, die

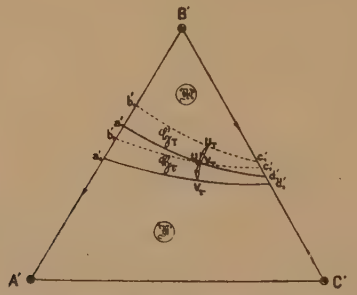


Fig. 4. Verschiebung des heterogenen Bandes bei Temperaturerniedrigung von T auf τ (nach F. A. H. Schreinemakers).
$a_1'd_1'$, $a_2'd_2'$ = Flüssigkeits- oder Erstarrungsisotherme.
$b_1'c_1'$, $b_2'c_2'$ = Mischkristall- oder Schmelzisotherme.
v_T entspricht der Zusammensetzung der Ausgangsschmelze und damit zum Schluß der Zusammensetzung der Mischkristalle u_τ.
u_T entspricht der Zusammensetzung der sich zuerst ausscheidenden Mischkristalle.
v_l entspricht der Zusammensetzung des letzten Flüssigkeitsrestes.

von F. A. H. Schreinemakers Flüssigkeits- oder Erstarrungs- (ad) und Mischkristall- oder Schmelzisotherme (bc) genannt werden, da die ihren Punkten entsprechenden Gemenge gleiche Kristallisations- oder Schmelztemperatur besitzen. Das von ihnen eingeschlossene Gebiet ($\mathfrak{H}_1$) ist das heterogene Band. Dieses verschiebt sich bei weiterer Abkühlung, wie Fig. 4 in der Projektion zeigt, so, daß sich das Existenzgebiet $\mathfrak{M}'$ der Mischkristalle vergrößert, während sich das der flüssigen Phasen $\mathfrak{F}'$ verkleinert.

Um experimentell die Breite der heterogenen Bänder zu bestimmen, genügt es, auf den Abkühlungskurven Beginn und Ende der Kristallisation zu ermitteln. Voraussetzung

ist aber dabei, daß sich das Gleichgewicht zwischen den ausgeschiedenen Mischkristallen und der Schmelze augenblicklich einstellt.

Die mit dem Kristallisationsvorgang verknüpfte gleichzeitige Änderung der Zusammensetzung von Schmelze und Mischkristallart findet längs zweier Kurven $u_\tau v_\tau$ und $u_T v_T$ statt (Fig. 4). Dabei bewegt sich der Phasenpunkt der Schmelze längs $u_\tau' v_\tau'$, der der Mischkristalle längs $u_T' v_T'$. Da zum Schluß die Zusammensetzung der Mischkristalle der Zusammensetzung der Ausgangsschmelze entsprechen muß, so

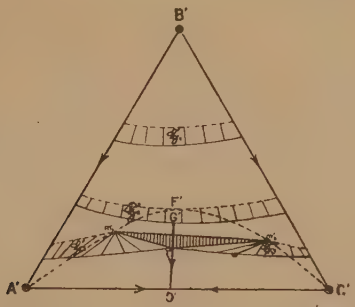


Fig. 5. Verlauf der Isothermen im Konzentrationsdreieck A'B'C'. B bildet mit A und C eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen, A und C sind im kristallisierten Zustand nicht mischbar.

$\mathfrak{H}_1'$, $\mathfrak{H}_2'$, $\mathfrak{H}_3'$ = Heterogene Bänder bei den Temperaturen T_1, T_2, T_3 $(T_1 > T_2 > T_3)$.

D'G' steigt von D' nach G'.

D' = Kristallisationsendpunkt.

$l' m_1' m_2'$ = Dreiphasendreieck.

ist in der Projektion der Konzentrationsendpunkt v_T' der Mischkristalle in den Konzentrationsanfangspunkt u_τ' der Schmelze gerückt. Wenn die ausgeschiedenen Mischkristalle mit der Schmelze stets im Gleichgewicht stehen, so übertrifft in der Projektion die Länge des Weges der Änderung der flüssigen Phase die Breite des heterogenen Bandes nur wenig. Bei mangelhafter Einstellung des Gleichgewichts werden die Kristallisationsbahnen länger und erreichen im Grenzfalle eine Grenzkurve. In diesem Falle sind die Konjugationslinien durch die Punkte, die die jeweilige Zusammensetzung der Schmelze angeben, Tangenten an den von der Konzentration der flüssigen Phase zurückgelegten Weg (Fig. 10 auf p. 142).

Bei der Temperatur T_2 berührt die Schmelzisotherme des heterogenen Bandes $\mathfrak{H}_2$ die Begrenzungskurve A F C der von dieser eingeschlossenen Mischungslücke. Bei T_2 steht noch mit jeder Schmelze, deren Zusammensetzung einem Punkte der Schmelzisotherme entspricht, ein ternärer Mischkristall im Gleichgewicht.

Sobald die Temperatur weiter erniedrigt wird, macht sich die Mischungslücke geltend: das Zweiphasengebiet wird durch ein Dreiphasengebiet gespalten. Die ζ-Fläche der ternären Mischkristalle aus dem Felde $\mathfrak{M}'$, die an allen Stellen nach unten konvex ist, weist im Gebiet der Mischungslücke (A' F' C' A') eine nach unten konkave Falte auf. In diesem Gebiet läßt sich deshalb eine Ebene an den Flüssigkeitsmantel und an die ζ-Fläche der Mischkristalle legen, die in drei Punkten berührt (Fig. 5 $l' m_1' m_2'$). Diese Ebene stellt ein Dreiphasendreieck $l m_1 m_2$ (Fig. 5) dar, das die Zusammensetzung der mit der Schmelze l im Gleichgewicht befindlichen Grenzmischkristalle m_1 und m_2 angibt. Mit fallender Temperatur ändern sich Lage und Gestalt des Dreiphasendreiecks. Der Weg der Änderung der flüssigen Phase (Ecke l) ist die Grenzkurve D G. Da sich Ecke l von Punkt G nach D verschiebt, G also bei einer höheren Temperatur als D liegt, steigt die Grenzkurve von D nach G. Ist bei weiterer Temperaturerniedrigung die Ecke l' nach D' gelangt, so sind die Ecken m_1' und m_2' längs der Begrenzungskurve A' F' C' bis in die Ecken A' und C' des Konzentrationsdreiecks gerückt. Mit Schmelze D stehen also die reinen Stoffe A und B im Gleichgewicht.

Ib. Hat der Stoff B eine niedrigere Schmelztemperatur als A und C, so nehmen die ersten heterogenen Bänder von den Ecken A' und C' des Konzentrationsdreiecks ihren Ausgang. Diese werden durch die Mischungslücke aufgespalten. Fig. 6 stellt für die Temperatur T_1 die nacheinander entstandenen heterogenen Bänder $\mathfrak{H}_1$ dar. Die Ecke l des Dreiphasendreiecks $l m_1 m_2$ ist jetzt dem Punkt D abgekehrt (Schmelz- und Kristallisationsisotherme sind vertauscht) und verschiebt sich bei Temperaturerniedrigung nach G. Die Grenzkurve D G fällt also von D nach G. Ist bei der

Temperatur T_2 l in G angekommen, so schrumpft das Dreiphasendreieck $l m_1 m_2$ zu einer Geraden zusammen: der Konjugationslinie der Punkte G und F. Die Schmelze G' steht also nur noch mit dem einen ternären Mischkristall F' im Gleichgewicht. $\mathfrak{H}_2$ stellt das heterogene Band für die Temperatur T_2 dar. Bei weiterer Temperaturerniedrigung verschiebt es sich gegen Punkt B.

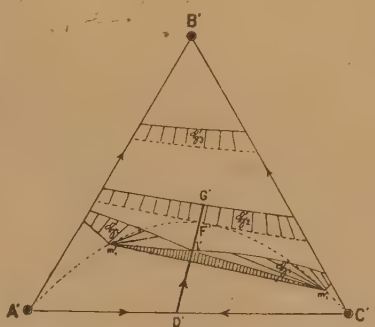


Fig. 6. Verlauf der Isothermen im Konzentrationsdreieck A'B'C'. D'G' fällt von D' nach G'. G' = Kristallisationsendpunkt

IIa. Unter der Annahme, daß die Kristallisationskurven der Mischkristallreihen A—B und B—C je ein Minimum M_1 und M_2 aufweisen, entsteht bei Temperaturerniedrigung unter die Schmelzpunkte der reinen Stoffe A, B und C in den Ecken des Konzentrationsdreiecks A B C jeweils ein heterogenes Band. In Fig. 7 sind für die Temperatur T_1 die heterogenen

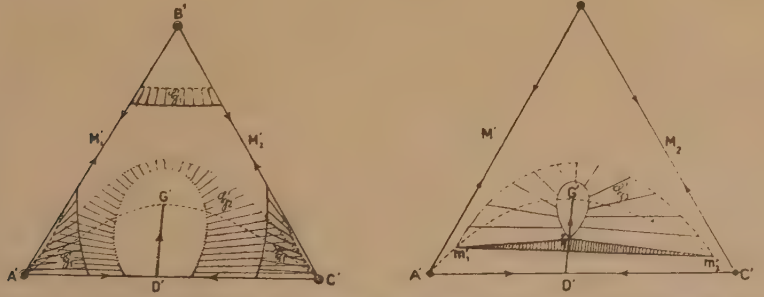


Fig. 7 a und b. Verlauf der Isothermen beim Auftreten der Minima M_1' und M_2' in der Reihe der Mischkristalle A—B und B—C. D'G' fällt von D' nach G'.

Bänder $\mathfrak{H}_1$ gezeichnet. Es stehen stets im Gleichgewicht die Schmelzen und Mischkristallarten, deren Konzentrationspunkte durch Konjugationslinien verbunden sind.

Bei einer tieferen Temperatur T_2 veranschaulicht das heterogene Band $\mathfrak{H}_2$ die im Gleichgewicht befindlichen Phasen. Die heterogenen Bänder $\mathfrak{H}_1$ haben sich zu $\mathfrak{H}_2$ vereinigt.

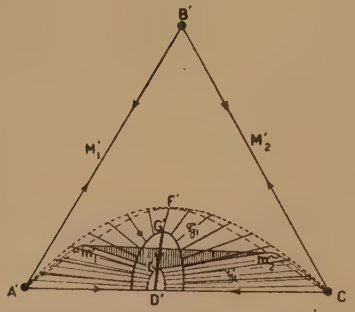


Fig. 8. Verlauf der Isothermen beim Auftreten der Minima M_1' und M_2' in der Reihe der Mischkristalle A—B und B—C.
D'G' steigt von D' nach G'.

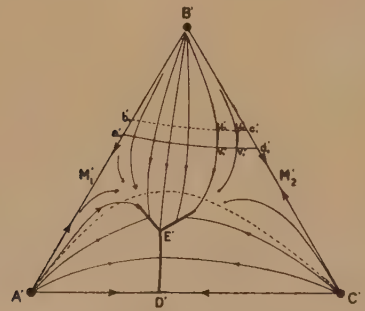


Fig. 9. Verlauf der Kristallisationsbahnen bei fehlendem Konzentrationsaustausch zwischen flüssiger und kristallisierter Phase.

E' = eutektischer Punkt.
$a_1' d_1'$ = Flüssigkeits- oder Erstarrungsisotherme.
$b_1' c_1'$ = Mischkristall- oder Schmelzisotherme.
$u_1' v_1'$, $u_2' v_2'$ = Konjugationslinien.

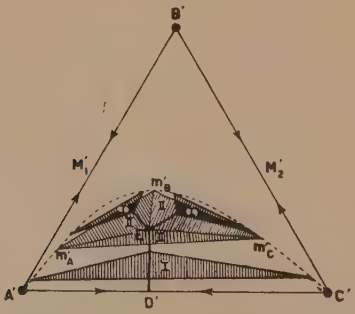


Fig. 10. Verschiebung des Dreiphasendreiecks I in die Grenzlage II bei der eutektischen Temperatur $T_{E'}$.

Bei noch weiterer Temperaturerniedrigung auf T_3 erreicht die Kristallisationsisotherme die Grenzkurve D G im Punkte D. Die Ecke l des entstandenen Dreiphasendreiecks $l m_1 m_2$ verschiebt sich bei Temperaturerniedrigung längs D G nach G (Fig. 7 b). Mit Schmelzen l', deren Zusammensetzung durch Punkte auf D' G' dargestellt werden, stehen zwei Mischkristalle m_1' und m_2' im Gleichgewicht. Entspricht dem Punkt G die tiefste Schmelztemperatur des ganzen Systems, so schrumpft in G das Dreieck $l m_1 m_2$ zu einem Punkt zusammen: Schmelze und Mischkristallart haben die gleiche Zusammensetzung G'. Es berühren sich in G die ζ-Flächen der Flüssigkeiten und Mischkristalle. Das Ende G' der Grenzkurve D' G' liegt also auf der Begrenzungskurve A' F' C'. Entspricht G' nicht der niedrigsten Schmelztemperatur des Systems, so geht die Grenzkurve D G, dem unter I b geschilderten Fall entsprechend, über die Begrenzungskurve hinaus.

II b. Steigt die Grenzkurve D G von D nach G, so gilt die Fig. 8. Die erste Berührung der Kristallisationsisotherme mit D G findet im Punkt G statt. Das Dreiphasendreieck $l m_1 m_2$ verschiebt sich längs D G nach D, wo die Kristallisation ihr Ende erreicht.

II c. Es kann jedoch auch im ternären Gebiet, wie in Fig. 9 abgebildet, ein invarianter Punkt E auftreten. E ist ein eutektischer Punkt, wenn die Kristallisation in ihm ihr Ende erreicht, ein Umsetzungspunkt, wenn nach Bildung einer neuen Kristallart bei der Temperatur T_E die Kristallisation längs einer Grenzkurve E D nach D weiterschreitet. Für eine bestimmte Temperatur stellen die Dreiphasendreiecke I der Fig 10 die im Gleichgewicht befindlichen Phasen dar. Bei der Temperatur T_E des eutektischen Punktes E sind sie in die Dreiecke II übergegangen. Sie geben jetzt an, daß die Schmelze der Konzentration des eutektischen Punktes E mit den drei Phasen $m_A m_B m_C$ im Gleichgewicht steht.

Versuchsanordnung.

Die Schmelzversuche wurden mit den reinsten Präparaten von C. A. F. Kahlbaum ausgeführt. Da die Komponenten des Systems Lithiumchlorid—Natriumchlorid—Kaliumchlorid noch bei Temperaturen wenig oberhalb ihrer Schmelz-

punkte nicht merklich dissoziiert sind, so konnte ein Platintiegel benutzt werden. Auch fand ein Ofen mit Flammenheizung Verwendung, da bei wiederholtem Aufschmelzen die thermischen Effekte bei übereinstimmenden Temperaturen gefunden wurden. Nur die Versuche für das Randsystem Lithiumchlorid—Natriumchlorid und diejenigen für das ternäre Gebiet, in dem eine Entmischung zu erwarten war, wurden in einem elektrischen Ofen ausgeführt, um durch dessen geringe Abkühlungsgeschwindigkeit eine Verdeutlichung der Effekte auf den Abkühlungskurven herbeizuführen. Die Temperaturmessung geschah thermoelektrisch mit Hilfe eines Platin-Platinrhodium-Elements. Während der Aufnahme der Abkühlungskurven wurde stets bis ca. 30° unterhalb der Temperatur des Beginnes der primären Kristallisation gerührt. Hervorgehoben sei, daß in Schmelzen mit mehr als 30 Mol.-% Li Cl Unterkühlungen auch dann nicht zu beobachten waren, wenn nicht gerührt wurde. Lithiumchlorid erweist sich also als ein ausgezeichneter Kristallisator.

Da die Komponenten des Systems Calciumchlorid—Strontiumchlorid—Bariumchlorid chemisch weniger beständig sind als die Alkalichloride und Calciumchlorid besonders durch Verbrennungsgase eine merkliche Veränderung erleidet, wurde die Untersuchung dieses Systems mittels eines elektrischen Widerstandsofens ausgeführt. Als Schmelzgefäße dienten hier einseitig zugeschmolzene, ca. 6 cm lange Röhren aus Jenaer schwer schmelzbarem Glas. Bei Temperaturen über 800° wurden Porzellantiegel verwendet.

Binäre Systeme.

Lithiumchlorid—Natriumchlorid.

(Tab. 1; Fig. 11.)

Als Schmelztemperaturen bestimmte ich für

Li Cl 609°, Na Cl 802°.

Nach S. F. Zemczuzny und F. Rambach[1] bilden Lithiumchlorid und Natriumchlorid eine kontinuierliche Reihe von

[1] S. F. Zemczuzny und F. Rambach, a. a. O.

Tabelle 1. **Lithiumchlorid—Natriumchlorid** [1]**.**
Konzentrations-Temperaturdiagramm.

No.	Gehalt an Li Cl		Beginn d. primären Kristallisation °C	Beginn der Entmischung °C
	Mol.-%	Gew.-%		
13	20	15,37	742	—
14	35	28,09	684	—
15	42,5	34,90	648	—
16	50	42,07	619	266
17	57,5	49,53	586	271
18	65	57,39	562	262
19	70	62,86	555	—
20	77,5	71,38	554	—
21	85	80,45	572	—

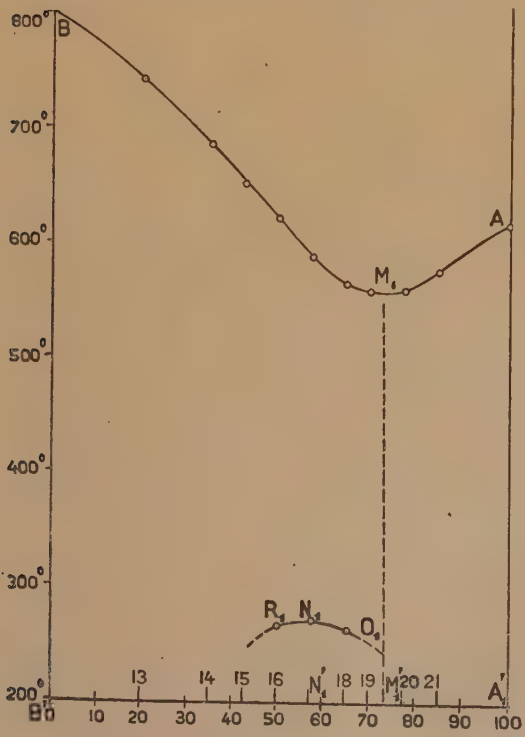


Fig. 11. Konzentrations-Temperaturdiagramm des Systems Lithiumchlorid—Natriumchlorid. Mol.-% Li Cl.

[1] Allen Konzentrationsberechnungen dieser und der folgenden Tabellen wurden die Angaben der internat. Atomgewichtstabelle 1912 zugrunde gelegt

Mischkristallen, deren Schmelzkurve ein Minimum bei 72 Mol.-% LiCl aufweist. Diese Mischkristalle sind bei tieferen Temperaturen nicht existenzfähig. Meine Untersuchungen führten im wesentlichen zu demselben Ergebnis (Fig. 11). Das Minimum m_1 liegt bei 72 Mol.-% LiCl und der Temperatur 553°. Nur die maximale Entmischungstemperatur fand ich 29° niedriger, nämlich bei 271°. Das Maximum der Entmischung n_1 liegt bei einer Konzentration mit 58 Mol.-% LiCl. Es liegt also bei einer anderen Konzentration als das Minimum der Schmelzkurve. Diese bemerkenswerte Erscheinung wurde bisher nur in dem vorliegenden System Lithiumchlorid—Natriumchlorid beobachtet.

Daß Mischkristallbildung zwischen Lithiumchlorid und Natriumchlorid vorhanden ist, lassen auch die Dünnschliffe deutlich erkennen. Ein Dünnschliff aus einem Kristallisationsprodukt mit 20 Mol.-% LiCl zeigt eine einfachbrechende, das ganze Gesichtsfeld gleichmäßig erfüllende Kristallart, die von zahlreichen sich senkrecht schneidenden Spaltrissen durchsetzt wird (Taf. I Fig. 1). Ein Dünnschliff mit 50 Mol.-% LiCl war weniger homogen und lies erkennen, daß zwischen den Mischkristallkomplexen infolge unvollständiger Umsetzung eine Restschmelze pseudoeutektisch kristallisiert war. Ähnliche Vorgänge waren schon im System Calciumchlorid—Strontiumchlorid zu beobachten[1].

Lithiumchlorid—Kaliumchlorid.

(Tab. 2; Fig. 12.)

Die Schmelztemperatur des Kaliumchlorids fand ich durch Abkühlungsversuche bei 774°.

Lithiumchlorid und Kaliumchlorid weisen weder Verbindungs- noch Mischfähigkeit auf. Die eutektische Temperatur wurde zu 361° bestimmt, 7° höher, als sie von S. Zemczuzny und F. Rambach angegeben wird. Der eutektische Punkt D (Fig. 12) liegt bei einer Zusammensetzung von 42 Mol.-% LiCl und 58 Mol.-% KCl. Die eutektische Gerade a c reicht nach den Haltezeiten bis an die Temperaturachsen A A' und B B' heran. (Grenzfall des Erstarrungstypus V nach H. W. B. Roozeboom.)

[1] W. Schaefer, a. a. O. 22.

Tabelle 2. **Lithiumchlorid—Kaliumchlorid.**
Konzentrations-Temperaturdiagramm.

No.	Gehalt an KCl		Beginn d. primären Kristallisation	Sekundäre Kristallisation	
	Mol.-%	Gew.-%	°C	Beginn °C	Dauer Sek.
2	25	36,95	479	358	240
3	40	53,97	372	361	370
4	50	63,72	450	361	350
5	65	75,56	583	360	240
6	80	87,54	684	360	130

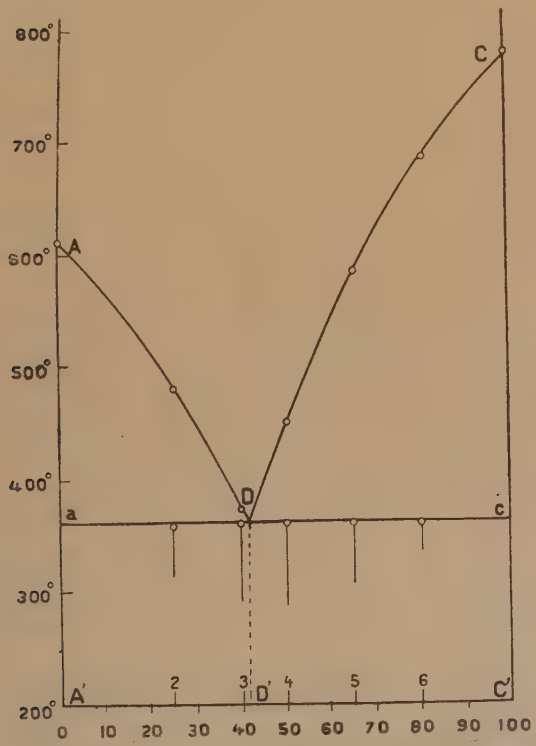


Fig. 12. Konzentrations-Temperaturdiagramm des Systems Lithiumchlorid—Kaliumchlorid. Mol.-% KCl.

Ein Dünnschliff mit 40 Mol.-% KCl zeigt in einer eutektischen Grundmasse einfachbrechende Einsprenglinge aus Lithiumchlorid in ungeschlossenen Formen (Taf. I Fig. 2).

Das Eutektikum ist so feinkörnig, daß seine Komponenten selbst bei starker Vergrößerung nicht zu unterscheiden sind. In einem Dünnschliff aus dem Präparat mit 80 Mol.-% KCl liegt in dem gleichen Eutektikum, wie es sich nach dem Diagramm voraussagen läßt, eine große Menge primär ausgeschiedener abgerundeter Kaliumchloridkristalle, die vielfach rechtwinklig sich kreuzende Spaltrisse aufweisen.

Natriumchlorid—Kaliumchlorid.

(Tab. 3.)

Das System Natriumchlorid—Kaliumchlorid ist in der letzten Zeit häufig untersucht worden[1]. Es sind daher in Tab. 3 nur die thermischen Daten mitgeteilt, die ich zur Konstruktion des räumlichen Modells des ternären Systems ermittelte.

Tabelle 3. **Natriumchlorid—Kaliumchlorid.**
Konzentrations-Temperaturdiagramm.

No.	Gehalt an Na Cl		Beginn d. primären Kristallisation	Beginn der Entmischung
	Mol.-%	Gew.-%	°C	°C
8	15	12,15	730	—
9	30	25,15	696	391
10a	45	39,08	663	398
10	50	43,95	660	403
11a	55	48,94	661	400
11	65	59,29	674	—

Kristallographisch ist das System zuerst von H. Brand und H. Gemsky untersucht worden. Nach H. Brand zeigen die aus den beiden einfachbrechenden Komponenten bestehenden Mischkristalle doppeltbrechende Partien. Sie rühren von Spannungen her, die durch die Entmischung bedingt werden.

[1] N. S. Kurnakow und S. F. Zemczuzny, Zeitschr. f. anorg. Chem. 52. 186. 1907. — H. Brand, a. a. O. 638. — H. Gemsky, a. a. O. 527. — K. Treis, a. a. O. 790.

Das ternäre System Lithiumchlorid—Natriumchlorid—Kaliumchlorid.

(Tab. 4—7; Fig. 13—20.)

Thermische Untersuchung.

Stellen in Fig. 13 die Ecken des Dreiecks A' B' C' die Komponenten Lithiumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumchlorid dar, so bilden die Konzentrations-Temperatur-Diagramme der soeben besprochenen binären Systeme die Seitenflächen eines

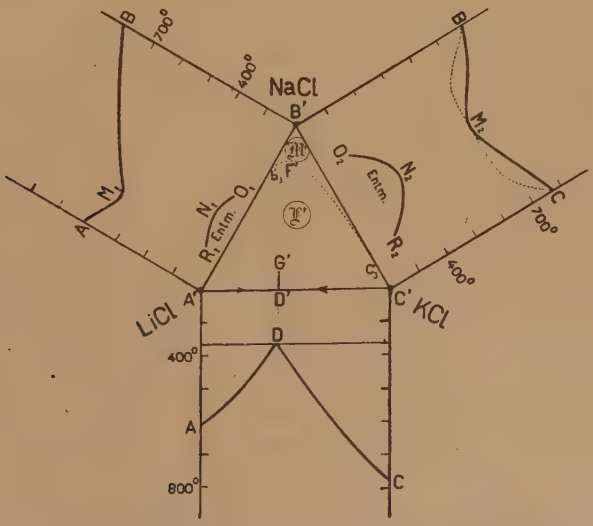


Fig. 13. Projektion A' B' C' des Raumdiagramms des ternären Systems Lithiumchlorid—Natriumchlorid—Kaliumchlorid mit umgelegten Diagrammen der Randsysteme.

Prismas. Die Seiten A' B', A' C' und B' C' sind die Projektionen der binären Systeme. D' entspricht dem eutektischen Punkt D. In Fig. 13 sind die Diagramme der Randsysteme in die Ebene des Konzentrationsdreiecks A' B' C' zurückgeklappt.

Fig. 14 gibt Aufschluß über die Anordnung der untersuchten Gemenge und veranschaulicht außerdem durch die im Abstand von 50° eingezeichneten Isothermen die Form der Sättigungsfläche der flüssigen Phasen. In den folgenden Ausführungen sollen die experimentell untersuchten Schnitte

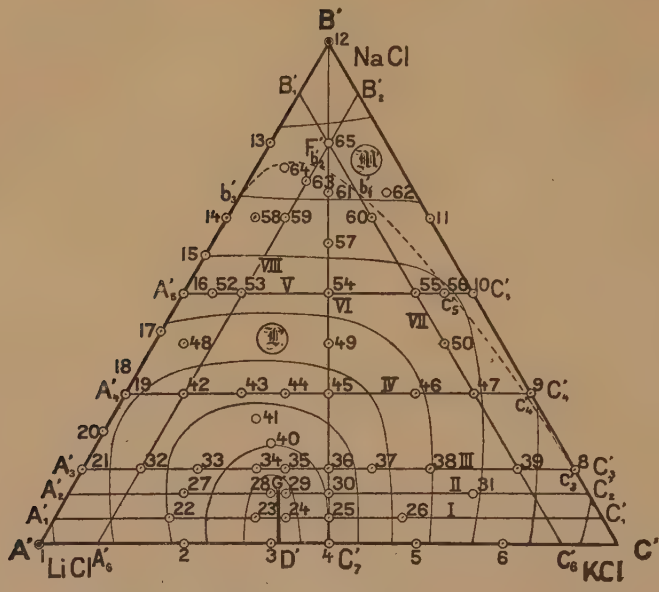


Fig. 14. Konzentrationsdreieck und Isothermen des ternären Systems Lithiumchlorid—Natriumchlorid—Kaliumchlorid.

gruppenweise zusammengefaßt werden, je nachdem sie von der Grenzkurve D G durchdrungen werden oder nicht.

Die Grenzkurve D G. — Um den Verlauf dieser von D aus in das ternäre Gebiet gehenden Kurve zu bestimmen, eignen sich am besten Schnitte parallel zu A' C'. Nach diesem Gesichtspunkt wurden

Schnitt I und II (Tab. 4; Fig. 15)

gelegt. Die Abkühlungskurven dieser Schnitte, deren Schmelzen 5 bezw. 10 Mol.-% Na Cl enthalten, zeigen wie die des binären Systems Lithiumchlorid—Kaliumchlorid außer einem primären Effekt nur noch eine zweite Wärmetönung, die einer sekundären Kristallisation entspricht. Infolgedessen stimmen die Diagramme der Schnitte I und II (Fig. 15) mit dem des binären Systems Lithiumchlorid—Kaliumchlorid (Fig. 12) fast völlig überein. Während in diesem die eutektische Temperatur 361° beträgt (D), liegen die Schnittpunkte D_1 und D_2 der beiden Gleichgewichtskurven $A_1 D_1$ und $D_1 C_1$ bezw. $A_2 D_2$ und $D_2 C_2$

Schnitt I und II.

Tabelle 4. **Konzentrations-Temperaturdiagramm.**

No.	Mol.-%			Gew.-%			Primäre Kristallisation	Sekundäre Kristallisat.	
	Li Cl	Na Cl	K Cl.	Li Cl	Na Cl	K Cl	°C	Beginn °C	Dauer Sek.
22	75	5	20	64,07	5,89	30,04	495	355	90
23	60	5	35	46,71	5,37	47,92	399	360	210
24	55	5	40	41,59	5,21	53,20	—	362	400
25	47,5	5	47,5	34,44	5,00	60,56	452	360	330
26	35	5	60	23,74	4,68	61,58	569	360	250
27	70	10	20	58,84	11,59	29,57	482	356	170
28	55	10	35	42,20	10,58	47,22	372	362	370
29	52,5	10	37,5	37,28	10,28	52,44	370	361	410
30	45	10	45	32,63	10,00	57,37	448	361	370
31	20	10	70	12,75	8,79	78,46	653	361	150

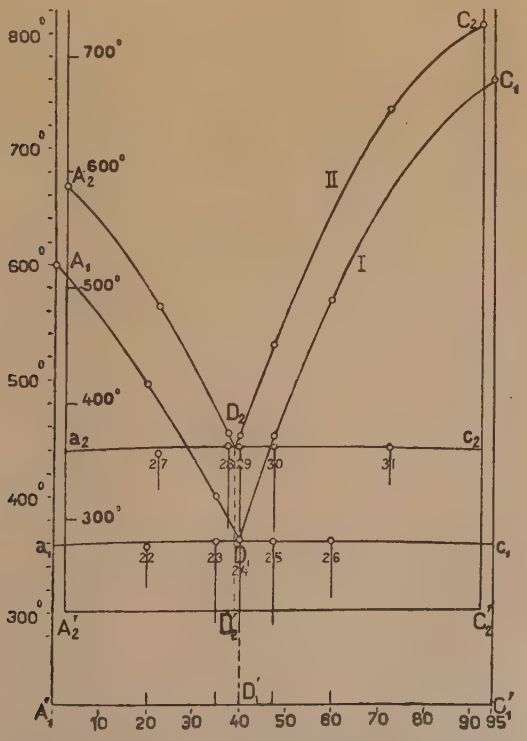


Fig. 15. Konzentrations-Temperaturdiagramm der Schnitte I und II.

nur um 1 bezw. 2° höher. Die Grenzkurve DG steigt also nach dem Innern des räumlichen Modells an. Schnitt I und II stellen jedoch nicht binäre Systeme dar, denn die Kristallisationsbahnen sind räumliche Kurven und treten daher aus dem Konzentrations-Temperatur-Diagramm der Schnitte heraus. Während sich in dem benachbarten Randsystem Lithiumchlorid—Kaliumchlorid die flüssige Phase längs den beiden Kurvenästen AD und CD (Fig. 12) unter Ausscheidung der reinen Stoffe Lithiumchlorid und Kaliumchlorid ändert, kristallisieren aus den ternären Gemischen der Schnitte I und II primär Mischkristalle, über deren Zusammensetzung sich auf Grund der experimentellen Untersuchung nicht mehr aussagen läßt, als daß sie durch Punkte außerhalb der Kurve A'F'C' im Konzentrationsdreiecks (Fig. 13) dargestellt werden. Diese nähert sich in den Punkten c_3' und b_3' schon so den Seiten des Konzentrationsdreiecks A'B'C', daß beide Linien nicht mehr unterschieden werden können. Daher sind die Kristallisationsphasen dieser Schnitte praktisch binäre Mischkristalle aus (Li, Na)Cl oder (Na, K)Cl.

Wenn die Zusammensetzung der flüssigen Phasen die Grenzkurve DG erreicht hat, beginnt die sekundäre Kristallisation. Waren (Li, Na) Cl-Mischkristalle erstes Ausscheidungsprodukt, so treten (Na, K) Cl-Mischkristalle hinzu uud umgekehrt. Die Dauer dieser Kristallisation wird in Fig. 15 durch die nach unten an die Kurven angetragenen Haltezeiten veranschaulicht. Die Dreiphasendreiecke, welche die Zusammensetzungen der flüssigen Phase mit den beiden dazugehörigen Mischkristallen verknüpfen, lassen sich nicht angeben, weil des geringen Temperaturanstieges der Grenzkurve DG wegen die Kristallisationsendpunkte nicht festzustellen sind. Die

Schnitte III—V (Tab. 5; Fig. 16)

sind gleichfalls parallel A'C'. Der konstante Gehalt an Natriumchlorid der auf ihnen liegenden Schmelzen beträgt 15, 30 und 50 Molekülprozente. Ihre Konzentrations-Temperatur-Diagramme sind in Tab. 5 und Fig. 16 dargestellt. Während I und II die Grenzkurve DG schneiden, geschieht dies in III—V nicht mehr. Infolgedessen berühren die Kurven

Schnitt III—V.

Tabelle 5. **Konzentrations-Temperaturdiagramm.**

No.	Mol.-%			Gew.-%			Primäre Kristallisation	Sekundäre Kristallisat.	
	Li Cl	Na Cl	K Cl	Li Cl	Na Cl	K Cl		Beginn	Dauer
							°C	°C	Sek.
32	75	15	10	66,25	18,24	15,51	521	355	90
33	65	15	20	53,82	17,10	29,08	474	358	160
34	55	15	30	42,82	16,10	41,08	413	362	250
35	50	15	35	37,85	15,63	46,52	406	363	320
36	42,5	15	42,5	30,81	15,00	54,19	554	363	270
37	35	15	50	24,40	14,40	61,20	521	363	220
38	25	15	60	16,55	13,68	69,77	599	363	160
39	10	15	75	6,16	12,72	81,12	690	358	60
42	60	30	10	50,44	34,78	14,78	534	358	110
43	50	30	20	39,51	32,69	27,80	515	362	230
44	42,5	30	27,5	32,14	31,28	36,58	514	364	230
45	35	30	35	25,38	29,99	44,73	520	362	200
46	20	30	50	13,40	27,70	58,90	589	365	120
47	10	30	60	6,37	26,37	67,26	642	363	60
52	45	50	5	36,66	56,17	7,17	621	357	70
53	40	50	10	31,61	54,49	13,90	625	358	110
54	25	50	25	18,13	49,99	31,88	631	364	110
55	10	50	40	6,70	46,18	47,12	634	361	Knick
56	5	50	45	3,26	45,04	51,70	642	—	—

der sekundären Kristallisation $a_3 c_3$, $a_4 c_4$, $a_5 c_5$ die Sättigungskurven $A_3 C_3$, $A_4 C_4$, $A_5 C_5$ nicht mehr. Das Ende G der Grenzkurve DG liegt demnach zwischen den Schnitten II und III. Es ist bei einer Konzentration von 51,5 Mol.-% Lithiumchlorid, 11,5 Mol.-% Natriumchlorid und 37 Mol.-% Kaliumchlorid anzunehmen.

Wie Fig. 16 zeigt, beginnt bei den Temperaturen der Kurve $a_3 c_3$ eine sekundäre Kristallisation und, wie die eingetragenen Haltezeiten erkennen lassen, geht $a_3 c_3$ bis an die Seitenflächen des Raummodells heran, d. h. der Weg der Änderung der flüssigen Phase sämtlicher Konzentrationen von III erreicht während der Ausscheidung von Mischkristallen stets noch die Kurve DG. Dagegen endet $a_5 c_5$ etwa bei der Konzentration der Schmelze 56, was sich daraus ergibt,

daß deren Abkühlungskurve nur ein Kristallisationsintervall aufweist. Das Kristallisationsprodukt von 56 besteht also schon aus ternären Mischkristallen einer Art.

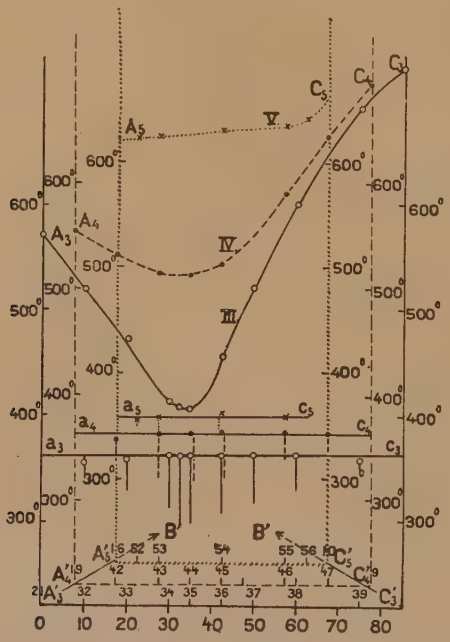


Fig. 16. Konzentrations-Temperaturdiagramm der Schnitte III, IV und V.

Die Mischungslücke. — Um zu bestimmen, wie weit sich die Mischungslücke $\mathfrak{L}$ in das ternäre Gebiet erstreckt, wurden die

Schnitte VI—VIII (Tab. 6—7; Fig. 17—19)

untersucht. In Schnitt VI (Fig. 17) ist das molekulare Verhältnis von Lithiumchlorid und Kaliumchlorid konstant 1 : 1. Durch die Untersuchung der Schmelzen 50, 60, 59 und 63 und Hinzunahme bereits untersuchter Konzentrationen konnten die Schnitte VII (Fig. 18) und VIII (Fig. 19) angegeben werden. Sie laufen den Seiten B'C' bezw. A'B' parallel.

Die Sättigungskurven der Schnitte VI—VIII $C_7 B$ (Fig. 17), $C_6 B_1$ (Fig. 18), $B_2 A_6$ (Fig. 19) berühren ebenso wie die der Schnitte III—V die Kurven der sekundären Kristallisation $c_7 b$, $c_6 b_1$ und $b_2 a_6$ nicht mehr. Wegen des geringen Anstieges

Schnitt VI.

Tabelle 6. **Konzentrations-Temperaturdiagramm.**

No.	Mól.-%			Gew.-%			Primäre Kristallisation	Sekundäre Kristallisat.	
	Li Cl	Na Cl	K Cl	Li Cl	Na Cl	K Cl		Beginn	Dauer
							°C	°C	Sek.
25	47,5	5	47,5	34,44	5,00	60,56	452	360	330
30	45	10	45	32,63	10,00	57,37	448	361	370
36	42,5	15	42.5	30,81	15,00	54,19	554	363	270
45	35	30	35	25,38	29,99	44,73	520	362	200
49	30	40	30	21,76	39,99	38,25	583	364	160
54	25	50	25	18,13	49,99	31,88	631	364	110
57	20	60	20	14,50	59,99	25,51	671	364	70
61	15	70	15	10,88	69,99	19,13	710	363	20
65	10	80	10	7,25	80,00	12,75	741	—	—

Schnitt VII.

Tabelle 7. **Konzentrations-Temperaturdiagramm.**

No.	Mol.-%			Gew.-%			Primäre Kristallisation	Sekundäre Kristallisat.	
	Li Cl	Na Cl	K Cl	Li Cl	Na Cl	K Cl		Beginn	Dauer
							°C	°C	Sek.
39	10	15	75	6,16	12,72	81,12	690	358	60
47	10	30	60	6,37	26,37	67,26	642	363	60
50	10	40	50	6,53	36,03	57,44	621	361	30
55	10	50	40	6,70	46,18	47,12	634	361	Knick
60	10	65	25	6,96	62.42	30,62	685	363	10
65	10	80	10	7,25	80,00	12,75	741	—	—

Schnitt VIII.

Tabelle 8. **Konzentrations-Temperaturdiagramm.**

No.	Mol.-%			Gew.-%			Primäre Kristallisation	Sekundäre Kristallisat.	
	Li Cl	Na Cl	K Cl	Li Cl	Na Cl	K Cl		Beginn	Dauer
							°C	°C	Sek.
32	75	15	10	66,25	18,24	15,51	521	355	90
42	60	30	10	50,44	34,78	14,78	534	358	110
53	40	50	10	31,61	54,49	13,90	625	358	110
59	25	65	10	18,91	77,79	13,30	685	362	90
63	17,5	72,5	10	12,96	74,03	13,00	711	362	10
65	10	80	10	7,25	80,00	12,75	741	—	—

Tabelle 9. **Konzentrations-Temperaturangaben über nicht auf Schnitten liegende ternäre Gemenge.**

No.	Mol.-%			Gew.-%			Primäre Kristallisation	Sekundäre Kristallisat.	
	Li Cl	Na Cl	K Cl	Li Cl	Na Cl	K Cl	° C	Beginn ° C	Dauer Sek.
40	50	20	30	38,36	21,16	40,48	454	363	300
41	50	25	25	38,93	26,84	34,23	493	363	250
48	55	40	5	46,24	46,37	7,39	576	359	90
51	5	45	50	3,22	40,04	56,74	642	—	—
58	30	65	5	23,36	69,79	6,85	685	355	50
62	5	70	25	3,44	66,34	30,22	705	—	—
64	20	75	5	15,13	78,22	6,65	721	362	Knick
10b	1	45	54	0,63	39,27	60,10	659	—	—
11b	1	55	44	0,65	49,18	50,17	657	—	—

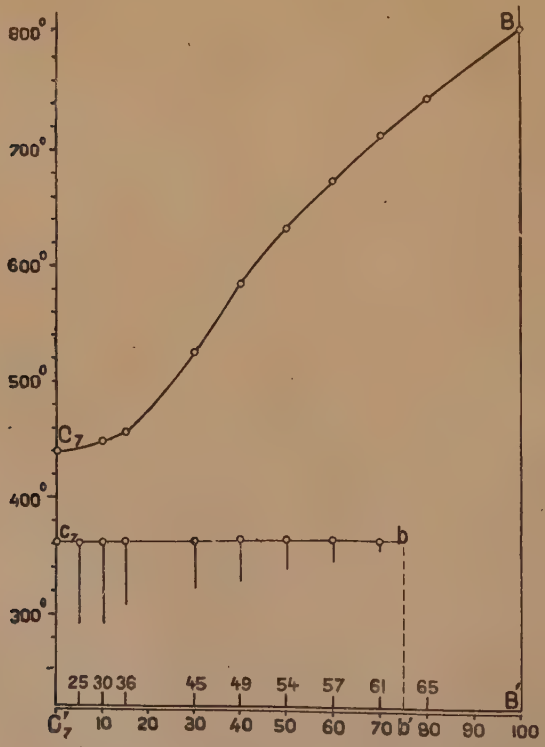


Fig. 17. Konzentrations-Temperaturdiagramm des Schnittes VI.

der Grenzkurve DG bilden sich die Temperaturkurven der sekundären Kristallisation als Horizontale aus. Durch Extrapolation der Haltezeiten wurde gefunden, daß diese Kristallisation bei der Konzentration der Punkte b', b'_1 und b'_2 verschwindet. Aus der Hinzunahme der Bestimmung von c_3' bis c_5' durch die Schnitte III—V ergibt sich, daß die

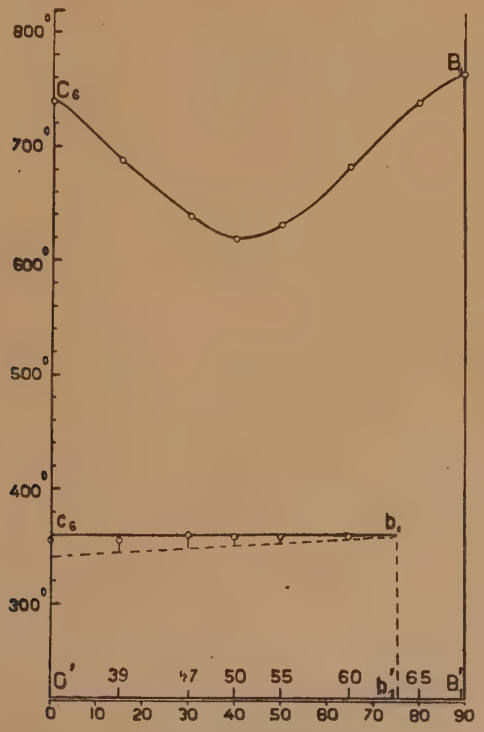


Fig. 18. Konzentrations-Temperaturdiagramm des Schnittes VII.

Mischungslücke $\mathfrak{L}'$ durch die Projektion der Begrenzungskurve $A'b'_{3-1}c'_{5-1}C'$ von dem Gebiet der vollständigen Mischbarkeit $\mathfrak{M}'$ abgetrennt wird.

Die Mischungslücke dehnt sich fast über das ganze Konzentrationsdreieck $A'B'C'$ aus. Dagegen ist die Grenzkurve DG, die durch sie bedingt wird, sehr kurz. Sie endet schon bei einer Konzentration mit ca. 11,5 Mol.-% Na Cl. Daraus ist zu folgern, daß die heterogenen Bänder eine außerordentliche Breite besitzen. Ihre Breite ist abhängig

von der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen flüssiger und kristallisierter Phase. Denn durch mangelhaften Umsatz der bereits ausgeschiedenen Mischkristalle mit der Schmelze werden die Kristallisationsbahnen verlängert. Dadurch wird eine Verschiebung der Begrenzungskurve (in der

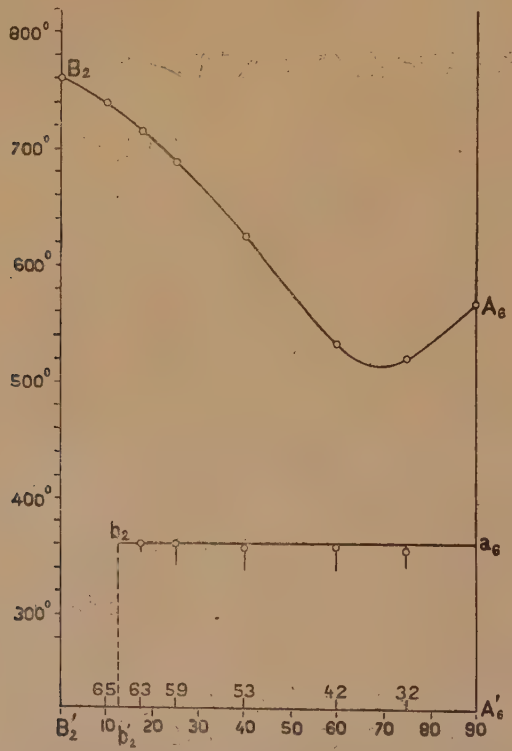


Fig. 19. Konzentrations-Temperaturdiagramm des Schnittes VIII.

Projektion A'F'C' Fig. 14) im Sinne der Vergrößerung der Mischungslücke hervorgerufen.

Bei mangelhaftem Umsatz wird, auch wenn die Grenzkurve D G sehr kurz ist, das ganze Konzentrationsdreieck scheinbar von der Mischungslücke eingenommen. Deshalb entspricht eine Minimalausdehnung der Mischungslücke einer unendlich schnellen Reaktionsgeschwindigkeit zwischen flüssiger und kristallisierter Phase. Experimentell werden daher wohl immer zu große Mischungslücken gefunden.

Im vorliegenden Fall war es nicht möglich, durch Anwendung eines elektrischen Widerstandsofens an Stelle des vorwiegend benutzten Gasofens, die Abkühlungsgeschwindigkeit so weit zu verkleinern, daß der Konzentrationsaustausch wesentlich verbessert wurde. Eine Entscheidung, ob die Art des Umsatzes vollkommen ist oder nicht, kann auch mittelst kristallographischer Untersuchungsmethoden nicht getroffen werden, weil eine durch mangelhaften Umsatz bedingte Zonarstruktur der Mischkristalle nicht sichtbar wird, da es sich nur um farblose und einfachbrechende Kristallarten handelt.

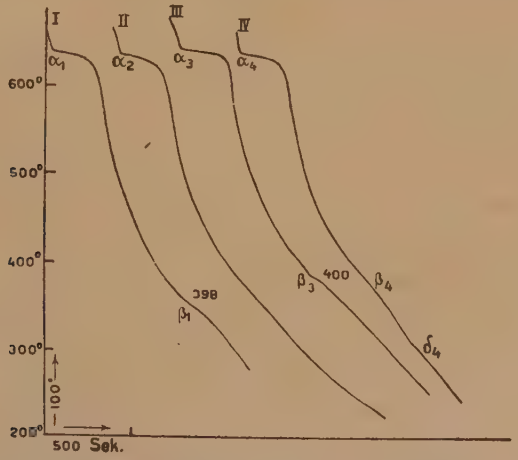


Fig. 20. Abkühlungskurven der Schmelzen 10 a und 10 b (I und II), 11 a und 11 b (III und IV).

Die Entmischung im ternären Gebiet. — Die binären Mischkristalle (Li, Na) Cl und (Na, K) Cl sind bei tieferen Temperaturen nicht existenzfähig. Da das Maximum der Entmischungskurve des Systems Natriumchlorid—Kaliumchlorid ca. 40° höher liegt als die Temperatur des eutektischen Punktes D im System Lithiumchlorid—Kaliumchlorid, so war das Auftreten einer weiteren durch die Entmischung bedingten Grenzkurve zu erwarten. Es ergab sich jedoch, daß eine solche Kurve fehlt.

Auf Abkühlungskurven von ternären Gemengen mit 5 Mol.-% Li Cl deutet oberhalb 200° nichts mehr auf eine Entmischung hin.

Um Näheres über den Einfluß ganz geringer Zusätze von Lithiumchlorid zu erfahren, wurden die Abkühlungskurven der Schmelzen 10a, 10b und 11a aufgenommen. Dabei ergab sich (Fig. 20), daß schon die kleinen Zusätze von 1 Mol.-% Lithiumchlorid die Effekte, die die Entmischung anzeigen, fast völlig zum Verschwinden bringen. Fig. 20 zeigt zum Vergleich die Abkühlungskurven der binären Gemenge mit 55 Mol.-% NaCl (Kurve I) und 45 Mol.-% NaCl (Kurve III) und die der benachbarten ternären Konzentrationen mit 1 Mol.-% LiCl (Kurve II und IV). Die Kurven I und III lassen deutlich bei $\beta_1 = 398^0$ und $\beta_3 = 400^0$ die durch die Entmischung verursachte Wärmetönung erkennen. Auf Kurve II dagegen prägt sich außer dem Intervall bei α_2 ein thermischer Effekt nicht aus. Kurve IV zeigt schwache Effekte im Intervall β_4—δ_4, ca. 60—100° unterhalb β_3. Die Entmischungstemperatur der (Na, K) Cl-Mischkristalle wird also durch Aufnahme von Lithiumchlorid in den Bestand der Mischkristalle erniedrigt.

Auch die ca. 100° unterhalb der Temperatur des eutektischen Punktes D liegende Entmischungstemperatur der (Li, Na) Cl-Mischkristalle scheint durch Hinzunahme von Kaliumchlorid als dritte Komponente erniedrigt zu werden. Jedenfalls unterbleibt jede Beeinflussung der Reaktionen zwischen flüssiger und kristallisierter Phase während der Ausscheidung der letzteren.

Kristallographische Untersuchung.

Alle Dünnschliffe von Kristallisationsprodukten aus dem Gebiet der Mischungslücke $\mathfrak{L}$ zeigen die gleiche Struktur. In einem feinkörnigen, mikroskopisch in seine Bestandteile nicht auflösbarem Eutektikum, das sich während der Änderung der flüssigen Phase längs der Grenzkurve D G ausschied, liegen einfachbrechende, Kristallgittern angehörende ternäre Mischkristallkomplexe als Einsprenglinge (Taf. I Fig. 3).

In den Dünnschliffen der Präparate aus dem Gebiet $\mathfrak{M}$ werden große Teile von ternären Mischkristallen eingenommen, die jedoch nicht lückenlos aneinander grenzen. Die einzelnen Kristallindividuen (Taf. I Fig. 4) werden von einer kristalli-

sierten Restschmelze umgeben, die durch den unvollständigen Umsatz zwischen flüssiger und kristallisierter Phase bedingt wird. Zonarer Bau der Mischkristalle war nicht nachzuweisen. Dieser Struktur wegen erinnern die Dünnschliffe, die nur homogene ternäre Mischkristalle enthalten sollten, so sehr an die Präparate aus dem Gebiet Σ, daß die kristallographische Untersuchung nicht mit zur Bestimmung des Verlaufes der Begrenzungskurve A F C der Mischungslücke Σ herangezogen werden kann.

Das ternäre System Calciumchlorid—Strontiumchlorid—Bariumchlorid.

(Tab. 10—18; Fig. 21—33.)

Die Randsysteme.

In dem binären System Calciumchlorid—Bariumchlorid tritt das inkongruent schmelzende reguläre Doppelsalz $CaCl_2 . BaCl_2 = D_{11}$ auf, das mit seinen Komponenten im kristallisierten Zustand nicht merklich mischbar ist (Taf. II Fig 1). Die Umsetzungsgleichung ist:

$$\underset{\text{Kristalle } D_{11}}{CaCl_2 . BaCl_2} \overset{631^0}{\rightleftharpoons} \underset{\text{Kristalle C}}{0{,}077\ BaCl_2} + \underset{\substack{\text{Schmelze S mit} \\ \text{ca. 48 Mol.-\% } BaCl_2}}{(CaCl_2 + 0{,}923\ BaCl_2)}$$

Der eutektische Punkt D liegt bei 602° und einer Konzentration mit ca. 38 Mol.-% $BaCl_2$ (Fig. 21).

Calciumchlorid und Bariumchlorid bilden mit Strontiumchlorid kontinuierliche Reihen von Mischkristallen (Fig. 21) mit je einem Minimum der Schmelzkurven bei M (ca. 66 Mol.-% $CaCl_2$) und N (ca. 70 Mol.-% $SrCl_2$). Die (Ca, Sr) Cl_2-Mischkristalle (Reihe A B) entmischen sich unterhalb 543° bei den Temperaturen der Kurve ROS. In dem Diagramm des Randsystems Bariumchlorid—Strontiumchlorid stellt P Q eine Umwandlungskurve dar, bei deren Temperaturen die aus dem Schmelzfluß auskristallisierten regulären β-(Sr, Ba) Cl_2-Mischkristalle infolge der Dimorphie des Bariumchlorids bei Wärmeentziehung in die doppel-

brechende α-Modifikation übergehen. (Umwandlungstypus Ia nach H. W. B. Roozeboom [1].)

In Fig. 21 sind die Diagramme der drei Randsysteme so an das Konzentrationsdreieck A'B'C' gelegt, daß durch ihre Aufrichtung das Konzentrations-Temperatur-Prisma des Dreistoffsystems entsteht. Außerdem sind zur Veranschau-

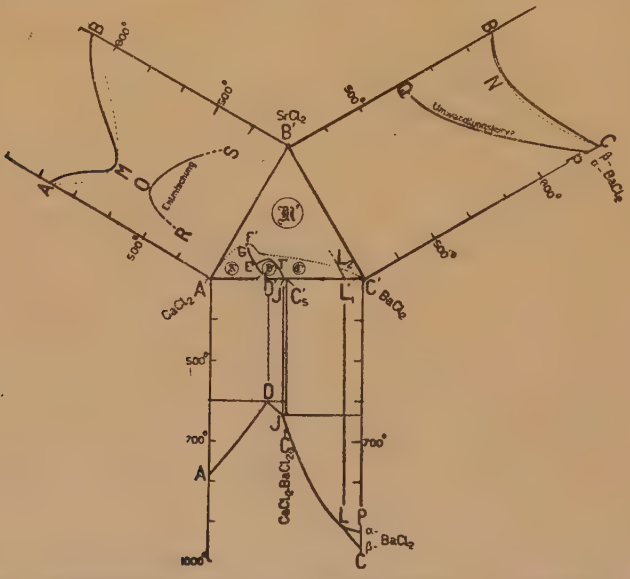


Fig. 21. Projektion A'B'C' des Raumdiagramms des ternären Systems Calciumchlorid—Strontiumchlorid—Bariumchlorid mit umgelegten Diagrammen der Randsysteme.

lichung des Verlaufes der Sättigungsflächen die Projektionen ihrer Schnittkurven D'E', G'E' und J'E' eingezeichnet. Die punktierte Kurve A'F'C' grenzt die Mischungslücke von dem Gebiet der vollständigen Mischbarkeit ab.

Das ternäre Gebiet.

Die Reaktionen zwischen flüssigen und kristallisierten Phasen.

Um den Verlauf der von den Punkten D und J des binären Systems Calciumchlorid—Bariumchlorid (A—C) ausgehenden Kurven monovarianten Gleichgewichtes DE und JE (Fig. 21 u. 30 auf p. 177) zu bestimmen, wurde der

[1] Vgl. E. Vortisch, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVIII. 195. 1914.

Schnitt I (Tab. 10; Fig. 22)

untersucht, der der Seite A'C' parallel ist. Der konstante Gehalt an Strontiumchlorid der hierhergehörigen ternären Gemenge beträgt 10 Mol.-%. Tab. 10 enthält die durch die thermische Analyse gefundenen Daten, aus denen das Konzentrations-Temperaturdiagramm (Fig. 22) erhalten wird. Der schwarze Punkt in Fig. 22 (Schmelze 1) sowie die schwarzen

Schnitt I.

Tabelle 10. **Konzentrations-Temperaturdiagramm.**

No.	Mol.-%			Gew.-%			Beginn der prim. Krist.	Beginn der sek. Krist.	Ternäre Kristallisation		Wärmetönungen im krist. Zustand
	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	°C	°C	Beginn °C	Dauer Sek.	°C
1	80	10	10	70,77	12,63	16,60	690	608	—	—	541
2	75	10	15	63,87	12,16	23,97	659	610	581	80	—
3	70	10	20	57,47	11,72	30,81	634	600	591	140	—
4	65	10	25	51,51	11,32	37,17	599	590	592	210	—
5	60	10	30	45,95	10,94	43,11	611	602	589	100	—
6	55	10	35	40,76	10,58	48,66	629	621	592	60	—
7	50	10	40	35,89	10,25	53,86	647	630	590	45	—
8	45	10	45	31,31	9,94	58,75	678	634	592	30	—
9	40	10	50	27,01	9,64	63,35	713	630	—	—	—
10	30	10	60	19,12	9,11	71,77	775	619	—	—	—
11	20	10	70	12,07	8,63	79,30	841	—	—	—	—
12	10	10	80	5,73	8,19	86,08	886	—	—	—	—
13	5	10	85	2,80	7,99	89,21	913	—	—	—	886

Punkte und zugehörigen Kurven der Fig. 22—29 beziehen sich auf Wärmetönungen im völlig kristallisierten Zustand, die zusammenhängend an späterer Stelle betrachtet werden sollen (p. 178).

Die Sättigungskurve $A_1 d_2$ gibt die Zusammensetzung und Temperatur der flüssigen Phasen an, mit denen Calciumchlorid als Bodenkörper im Gleichgewicht steht. Daß tatsächlich der reine Stoff A hier primär kristallisiert, geht aus Schnitt IV hervor (vgl. p. 169). Mit den flüssigen Phasen, die durch $d_2 i$, angegeben werden, koexistieren Kristalle des

Doppelsalzes $D_{11} = Ca\,Cl_2 . Ba\,Cl_2$. Die außer Calciumchlorid und D_{11} im benachbarten Randsystem Calciumchlorid—Bariumchlorid vorhandenen kristallisierten Phasen, nämlich α- und β-Bariumchlorid, treten in Schnitt I nicht mehr auf; hier erscheinen bariumchloridreiche ternäre Mischkristalle. Neben den Lösungen $C_1 p_1$ sind reguläre β-Mischkristalle vorhanden, die sich, wenn Wärme entzogen wird, bei den Temperaturen $p_1 P_1$ infolge der Dimorphie des Bariumchlorids aus der regulären β- in

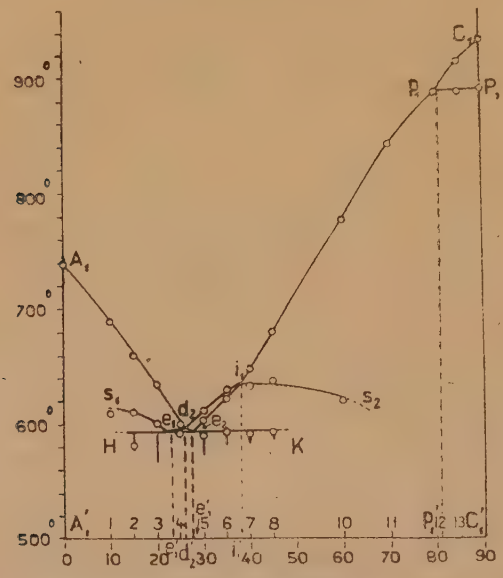


Fig. 22. Konzentrations-Temperaturdiagramm des Schnittes I.

die doppeltbrechende α-Modifikation umwandeln. Im Konzentrationsintervall $i_1' p_1'$ kristallisiert die letztere direkt aus dem Schmelzfluß.

Die eutektische Temperatur D des Randsystems Calciumchlorid—Bariumchlorid liegt bei 602°. Aus der Temperatur 594 des Schnittpunktes d_2 von $A_1 d_2$ und $i_1 d_2$ ergibt sich, daß die eutektische Kurve DE nach dem Innern des Konzentrations-Temperatur-Prismas hin abfällt. Die Temperatur des Punktes i_1 liegt bei 630°, die Temperatur des Ausgangpunktes J der Kurve JE bei 631°. Folglich fällt auch die von J ausgehende Umsetzungskurve vom Rande bis zum Schnitt I.

Die Kristallisation der Schmelzen 11 und 12 ist, da sich auf den Abkühlungskurven nur ein Kristallisationsintervall ausprägt, mit der Ausscheidung ternärer Mischkristalle beendet. Die Abkühlungskurven der übrigen Schmelzen weisen mindestens zwei Effekte auf. Ihre Kristallisationsbahnen erreichen daher Kurven monovarianter Gleichgewichte, und zwar die der Schmelzen 7—10 die von J ausgehende Kurve. Bei den von dieser Kurve angegebenen Temperaturen setzen sich die primär gebildeten Mischkristallarten mit dem Rest der Schmelze zu Doppelsalz D_{11} um. Die sekundären Effekte der übrigen Schmelzen 1—6 sind im Diagramm zu dem Kurvenzug $s_1 e_1$, $e_1 d_2$, $d_2 e_2$, $e_2 i_1$ zusammengestellt. Für die einzelnen Kurvenäste gibt Tab. 11 die Kristallarten an, die sich gleichzeitig ausscheiden, wenn die Zusammensetzung der flüssigen Phasen durch Punkte der betreffenden Grenzkurve dargestellt wird.

Tabelle 11.

Grenzkurve	Kristallisierte Phasen
s_1 e_1	$CaCl_2$ + ternäre Mischkristalle
e_1 d_2	$CaCl_2$ + D_{11}
d_2 e_2	D_{11} + $CaCl_2$
e_2 i_1	D_{11} + ternäre Mischkristalle

Die Abkühlungskurven der Schmelzen 2—8 weisen außerdem einen dritten Effekt bei der gleichbleibenden Temperatur von ca. 590° auf. Die Kristallisationsbahnen enden also erst im eutektischen Punkt E. Auf die Lage von E bei einer Konzentration von 64 Mol.-% $CaCl_2$, 12 Mol.-% $SrCl_2$ und 24 Mol.-% $BaCl_2$ weisen die Schnittpunkte e_1 und e_2 hin.

Die Untersuchung von Dünnschliffen aus Kristallisationsprodukten bestätigte die Ergebnisse der thermischen Analyse. Die Dünnschliffe der Präparate 1—4 zeigen große idiomorphe, stark doppeltbrechende, reihenweise angeordnete Kristalle von Calciumchlorid. Die Kristallisationsprodukte, die der sekundären und ternären Kristallisation längs G E und in E entsprechen, lassen sich der Feinkörnigkeit wegen nicht deutlich unterscheiden. In den Schmelzen 5 und 6 kristallisiert zuerst das Doppelsalz D_{11}. Ein Dünnschliff 5

(Taf. II Fig. 2) zeigt die Verbindung D_{11} als große einfachbrechende Einsprenglinge in eutektische Grundmasse eingelagert. Dieser Dünnschliff ähnelt dem mit 45 Mol.-% $BaCl_2$ des Systems Calciumchlorid—Bariumchlorid (Taf. II Fig. 1).

Ein Dünnschliff aus Präparat 8 zeigt Peritektikalstruktur. Die Kristallisationsbahn von 8 findet erst im eutektischen Punkte E ihr Ende. Daher sind im Schliffbild deutlich größere Partien von Eutektikum zu erkennen (Taf. II Fig. 3). Daß sich auf den Abkühlungskurven der Schmelzen 7 und 8 ein dritter Effekt zeigt, ist, genau wie im Randsystem, nur ein Überschreitungsvorgang, denn die stark bariumchloridhaltigen Mischkristalle entziehen sich durch Umhüllung mit der Verbindung D_{11} dem Umsatz.

Die Schmelzen 10–13 kristallisieren einheitlich zu ternären Mischkristallen. Die Dünnschliffe lassen daher nur ein Strukturelement erkennen. Da diese Mischkristalle stark bariumchloridhaltig sind, so stimmen ihre Schliffbilder mit denen aus kristallisiertem α-Bariumchlorid weitgehend überein. Zonarstruktur wurde nicht beobachtet.

Um den weiteren Verlauf der Kurven monovarianten Gleichgewichtes DE und JE festzulegen, wurde

Schnitt II (Tab. 12; Fig. 23)

gelegt, der der Seite A'B' parallel ist. Sämtliche hier untersuchten Schmelzen besitzen den gleichen Gehalt von 30 Mol.-% Bariumchlorid. Schnitt II durchquert die drei Sättigungsflächen $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{M}$ (Fig. 30). Die Schnittkurven sind $A_5 d_1$, $d_1 i_2$, $i_2 B_3$ (Fig. 23). Bei den Temperaturen von $B_3 i_2$ beginnt die Erstarrung unter Ausscheidung ternärer Mischkristalle. Ihre Kristallisation ist beendet, ehe die flüssige Phase die Zusammensetzung eines Punktes einer Grenzkurve erreicht hat. Dementsprechend lassen die Dünnschliffe 18 und 16 (Taf. II Fig. 4 und 6) als einziges Strukturelement nur (Ca, Sr, Ba)Cl_2-Mischkristalle erkennen. Die Schmelze 15 liegt nahezu auf der Grenzkurve JE. Ein aus dem Kristallisationsprodukt 15 angefertigter Dünnschliff zeigt eutektische Struktur und beweist damit, daß die Anfangskonzentration von 15 auf J'E' oder in unmittelbarer Nähe davon liegt (Taf. II Fig. 5). Aus der Schmelze 14, deren Konzentration

Schnitt II.

Tabelle 12. **Konzentrations-Temperaturdiagramm.**

No.	Mol.-%			Gew.-%			Beginn der prim. Krist.	Beginn der sek. Krist.	Ternäre Kristallisation		Wärmetönungen im krist. Zustand
	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	° C	° C	Beginn ° C	Dauer Sek.	° C
14	65	5	30	50,61	5,56	43,83	617	596	592	120	—
5	60	10	30	45,95	10,94	43,11	611	602	589	100	—
15	55	15	30	41,44	16,14	42,42	622	613	584	80	—
16	50	20	30	37,08	21,18	41,74	648	—	—	—	585
17	46,66	23,33	30	34.22	24,44	41,34	663	—	—	—	553
18	30	40	30	20,92	39,83	39,25	735	—	—	—	537
19	20	50	30	13,54	48,35	38,11	781	—	—	—	556
20	10	60	30	6,58	56,38	37,04	818	—	—	—	640

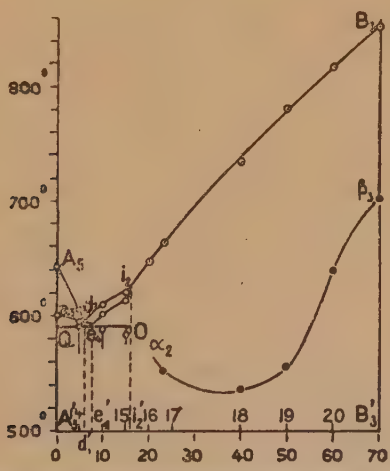


Fig. 23. Konzentrations-Temperaturdiagramm des Schnittes II.

auf $A_5'd_1'$ liegt, scheidet sich primär Calciumchlorid aus, dann sekundär daneben die Verbindung D_{11}, bis schließlich im Punkt E noch ternäre Mischkristalle als Bodenkörper hinzutreten. Der Dünnschliff 14 gleicht daher dem aus Präparat 4.

Um die Abgrenzung des Existenzgebietes der Verbindung D_{11} zu vervollständigen, wurde noch

Schnitt III (Tab. 13; Fig 24)

untersucht. Er ist der Seite B′C′ parallel und besteht, da er das Existenzgebiet der Verbindung in der Längsrichtung durchschneidet (Fig. 30), nur aus den zwei Kurvenästen $D_1 i_3$ und $i_3 A_3$ (Fig. 24). Wichtig ist der Schnittpunkt i_3, da er die genaue Begrenzung des Existenzfeldes $\mathfrak{D}$ der Verbindung

Schnitt III.

Tabelle 13. **Konzentrations-Temperaturdiagramm.**

No.	Mol.-% $CaCl_2$	Mol.-% $SrCl_2$	Mol.-% $BaCl_2$	Gew.-% $CaCl_2$	Gew.-% $SrCl_2$	Gew.-% $BaCl_2$	Beginn der prim. Krist. °C	Beginn der sek. Krist. °C	Ternäre Kristallisation Beginn °C	Ternäre Kristallisation Dauer Sek.	Wärmetönungen im krist. Zustand °C
5	60	10	30	45,95	10,94	43,11	611	602	589	100	—
21	60	15	25	46,75	16,70	36,55	614	—	590	60	—
22	60	20	20	47,59	22,65	29,76	630	—	—	—	549
23	60	30	10	49,34	35,23	15,43	658	—	—	—	—

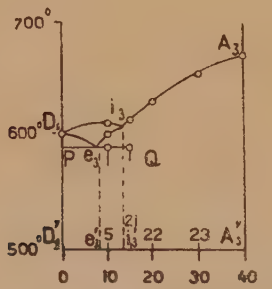


Fig. 24. Konzentrations-Temperaturdiagramm des Schnittes III.

ermöglicht. Der Schnittpunkt e_3 der Kurve $D_1 e_3$ und $e_3 i_3$ dient mit zur Bestimmung des ternären eutektischen Punktes E. Während sich bei den Temperaturen von $D_1 e_3$ und $e_3 i_3$ sekundär die Änderung der Zusammensetzung der Schmelze vollzieht, scheiden sich gemeinsam Calciumchlorid und Doppelsalz oder Mischkristalle und Doppelsalz aus.

Der von der Ecke A′ des Konzentrationsdreiecks nach der Mitte der gegenüberliegenden Seite B′C′ gelegte

Schnitt IV (Tab. 14; Fig. 25)

ermöglichte durch g_1, den Schnittpunkt der Kurven Ag_1 und g_1C_3 die Lage und Richtung der Grenzkurve GE anzugeben. Weiter gibt er Aufklärung über die Natur des ersten Ausscheidungsproduktes der Sättigungsfläche $\mathfrak{A}$. Scheidet sich in Schmelzen der Zusammensetzung IV der reine Stoff A primär aus, so muß, weil dadurch das Mengenverhältnis der

Schnitt IV.

Tabelle 14. **Konzentrations-Temperaturdiagramm.**

No.	Mol.-%			Gew.-%			Beginn der prim. Krist. °C	Beginn der sek. Krist. °C	Wärmetönungen im krist. Zustand °C
	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$			
24	90	5	5	84,49	6,70	8,81	732	596	524
1	80	10	10	70,77	12,63	16,60	690	608	541
25	70	15	15	58,54	17,92	23.54	647	613	549
26	65	17,5	17,5	52,92	20,35	26,73	620	613	549
22	60	20	20	47,59	22,65	29,76	630	—	549
27	55	22,5	22,5	42,52	24,84	32,64	645	—	549
28	50	25	25	37,70	26,93	35,37	662	—	549
44 a	$33\frac{1}{3}$	$33\frac{1}{3}$	$33\frac{1}{3}$	23,23	33,18	43.59	724	—	567
29	25	37,5	37,5	16,79	35,96	47,25	757	—	591
30	20	40	40	13,14	37,54	49,32	783	—	645
31	15	42,5	42,5	9,65	39,05	51,30	804	—	699
32	10	45	45	6,31	40,46	53,23	827	—	723

beiden übrigen Komponenten nicht geändert wird, die Zusammensetzung der flüssigen Phasen sich auf einer in der Projektion vom Punkte A′ ausgehenden Geraden ändern. Die Kurve der sekundären Kristallisation sg_1 muß also eine durch g_1 gehende Temperaturhorizontale sein. Diese Voraussetzungen erfüllen die Effekte der Abkühlungskurven der Schmelzen 26 und 25. In 1 und 24 sind sie zwar um 5 bezw. 17° tiefer; doch wurde ein derartiges Absinken der Temperatur auch auf Abkühlungskurven von stark calciumchloridhaltigen Schmelzen des Randsystems A—C beobachtet[1]. Das erste

[1] W. Schaefer, a. a. O. 19.

Ausscheidungsprodukt von Schmelzen zwischen A' und g' des Schnittes IV ist daher nahezu reines Calciumchlorid. Aus den Schmelzen zwischen g_1 und C_3 (22, 27—32) kristallisieren primär Mischkristalle. Bemerkenswert ist, daß die Kristallisationsbahn der Schmelze 22 die Grenzkurve G E nicht mehr erreicht, obwohl der Punkt 22 ihr sehr benachbart ist. Dies läßt auf einen guten Konzentrationsaustausch der sich nacheinander ausscheidenden Mischkristallarten schließen.

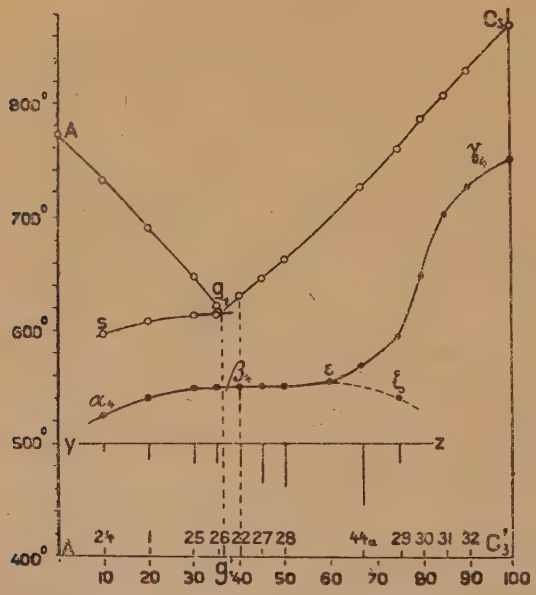


Fig. 25. Konzentrations-Temperaturdiagramm des Schnittes IV.

Punkt 22 liegt also schon innerhalb des Gebietes der vollständigen Mischbarkeit $\mathfrak{M}'$. Die Begrenzungskurve A'F'C' der Mischungslücke muß demnach zwischen den Punkten 22 und 26 hindurchgehen (Fig. 30 p. 177).

Schnitt V und VI (Tab. 15, 16; Fig. 26, 27)

liefern eine Bestimmung der Länge der Grenzkurve G E. Schnitt V (Fig. 26) gibt durch den Schnittpunkt der Schmelzkurven A_2g_2 und g_2C_2 den Ort g_2 für G E. Wie sich aus dem Diagramm von VI ergibt, erreicht G E noch den Schnitt VI, denn die Schmelzkurve $A_4g_3B_2$ (Fig. 27)

Schnitt V.

Tabelle 15. **Konzentrations-Temperaturdiagramm.**

No.	Mol.-%			Gew.-%			Beginn der prim. Krist.	Beginn der sek. Krist.	Wärmetönungen im krist. Zustand
	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	° C	° C	° C
33	75	20	5	66,40	25,29	8,31	778	637	—
34	70	20	10	59,66	24,35	15,99	644	625	457
22	60	20	20	47,59	22,65	29,76	630	—	549
16	50	20	30	37,08	21,18	41,74	648	—	—
35	40	20	40	27,85	19,89	52,26	704	—	607
36	30	20	50	19,69	18,74	61,57	757	—	633
37	20	20	60	12,41	17,73	69,86	810	—	642
38	10	20	70	5,89	16,81	77,30	865	—	858

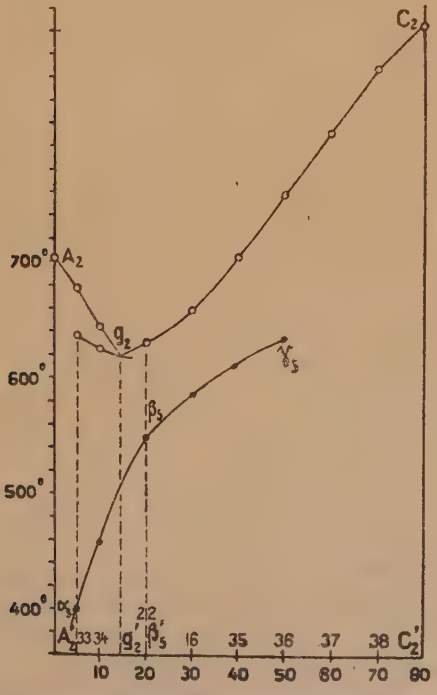


Fig. 26. Konzentrations-Temperaturdiagramm des Schnittes V.

Schnitt VI.

Tabelle 16. **Konzentrations-Temperaturdiagramm.**

No.	Mol.-%			Gew.-%			Beginn der prim. Krist. °C	Beginn der sek. Krist. °C	Wärmetönungen im krist. Zustand °C
	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$			
1	80	10	10	70,77	12,63	16,60	690	608	541
34	70	20	10	59,66	24,35	15,99	644	625	457
39	65	25	10	54,41	29,89	15,70	634	—	—
23	60	30	10	49,34	35,23	15,43	658	—	—
40	50	40	10	39,72	45,38	14,90	693	—	406
41	40	50	10	30,73	54,66	14,41	727	—	—
42	25	65	10	18,30	67,96	13,74	776	—	—
47	10	80	10	6,99	79,89	13,12	934	—	—

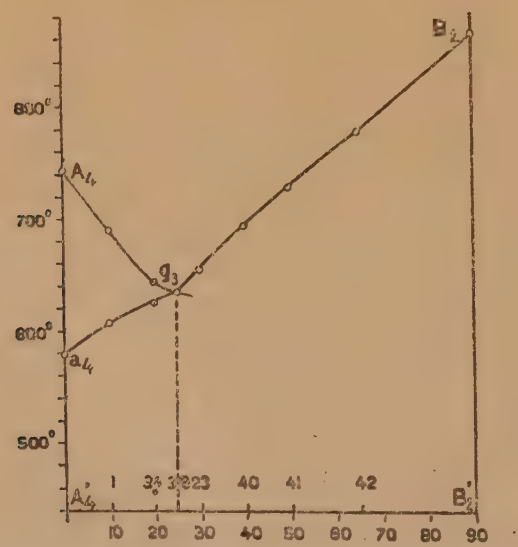


Fig. 27. Konzentrations-Temperaturdiagramm des Schnittes VI.

berührt im Punkt g_3 die Kurve der sekundären Kristallisation $a_4 g_3$. Die Temperatur von 637° des sekundären Effektes von 33 weist darauf hin, daß die Projektion der Kristallisationsbahn dieser Schmelze nicht mehr eine von A' ausstrahlende Gerade ist, sondern konvex zur Seite A'B' verläuft. Sie dürfte annähernd in den Endpunkt G der Grenz-

kurve EG einmünden. Dieser dürfte nicht sehr von der Konzentration der Schmelze 39 abweichen. Ich nehme ihn bei 65 Mol.-% $CaCl_2$, 26 Mol.-% $SrCl_2$, 9 Mol.-% $BaCl_2$ und der Temperatur von 637° an. Die

Schnitte VII und VIII (Tab. 17, 18; Fig. 28, 29)

wurden untersucht, um für die Konstruktion der Isothermen weitere Daten zu gewinnen, die Begrenzung der Mischungs-

Schnitt VII.

Tabelle 17. **Konzentrations-Temperaturdiagramm.**

No.	Mol.-% $CaCl_2$	Mol.-% $SrCl_2$	Mol.-% $BaCl_2$	Gew.-% $CaCl_2$	Gew.-% $SrCl_2$	Gew.-% $BaCl_2$	Beginn der prim. Krist. °C	Beginn der sek. Krist. °C	Ternäre Kristallisation Beginn °C	Ternäre Kristallisation Dauer Sek.	Wärmetönungen im krist. Zustand °C
8	45	10	45	31,31	9,94	58,75	678	634	592	30	—
43	42,5	15	42,5	29,58	14,91	55,51	695	632	(584)	—	—
35	40	20	40	27,85	19,89	52,26	704	—	—	—	607
44	35	30	35	24,39	29,85	45,76	716	—	—	—	579
44 a	$33\frac{1}{3}$	$33\frac{1}{3}$	$33\frac{1}{3}$	23,23	33,18	43,59	724	—	—	—	567
18	30	40	30	20,92	39,83	39,25	735	—	—	—	537
45	25	50	25	17,44	49,83	32,73	764	—	—	—	482
46	20	60	20	12,41	64,32	23,27	791	—	—	—	—
47	10	80	10	6,99	79,89	13,12	834	—	—	—	—
48	5	90	5	3,50	89,94	6,56	854	—	—	—	—

Schnitt VIII.

Tabelle 18. **Konzentrations-Temperaturdiagramm.**

No.	Mol.-% $CaCl_2$	Mol.-% $SrCl_2$	Mol.-% $BaCl_2$	Gew.-% $CaCl_2$	Gew.-% $SrCl_2$	Gew.-% $BaCl_2$	Beginn der prim. Krist. °C	Wärmetönungen im krist. Zustand °C
12	10	10	80	5,73	8,19	86,08	886	—
38	10	20	70	5,89	16,81	77,30	865	858
49	10	25	65	5,96	21,30	72,74	854	800
50	10	30	60	6,05	25,90	68,05	844	777
32	10	45	45	6,31	40,46	53,23	827	723
20	10	60	30	6,58	56,38	37,04	818	640
47	10	80	10	6,99	79,89	13,12	834	—

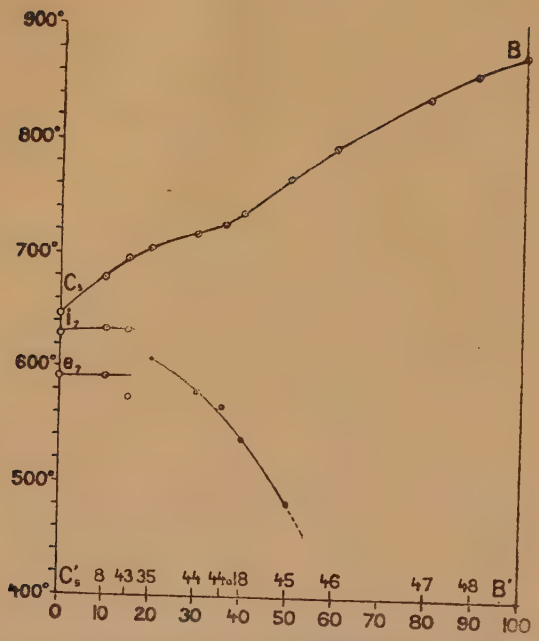


Fig. 28. Konzentrations-Temperaturdiagramm des Schnittes VII.

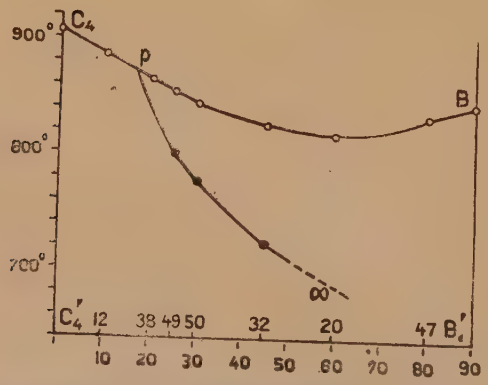


Fig. 29. Konzentrations-Temperaturdiagramm des Schnittes VIII.

lücke und den Verlauf der Kurve der Dimorphie festzustellen und ferner Aufschlüsse über Vorgänge in den bereits kristallisierten Gemengen zu erhalten.

Die flüssigen Mischungen 35, 44, 44a, 18, 45—48 des Schnittes VII kristallisieren einheitlich zu ternären Misch-

kristallen (Fig. 28). Die Dünnschliffe weisen daher nur Strukturelemente einer Art auf (Taf. II Fig. 6). Die Kristallisationsbahnen der Schmelzen 8 und 43 erreichen die Kurve J E und endigen erst im ternären eutektischen Punkt E. Dementsprechend zeigen die Dünnschliffe der Kristallisationsprodukte dieser Schmelzen, daß die primär ausgeschiedenen Mischkristalle von Randstreifen aus D_{11} umgeben sind. Die verbleibenden Zwischenräume sind von eutektischer Grundmasse ausgefüllt (Taf. II Fig. 3). In Schmelze 35 ist die Kristallisation mit der Ausscheidung von ternären Mischkristallen beendet. Die Begrenzungskurve A' F' C' der Mischungslücke geht demnach zwischen den Konzentrationspunkten 35 und 43 hindurch.

Tabelle 19. **Konzentrations-Temperaturangaben über nicht auf Schnitten liegende Gemenge.**

No.	Mol.-%			Gew.-%			Beginn der prim. Krist. °C	Wärmetönungen im krist. Zustand °C
	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$		
51	30	15	55	19,40	13,86	66,74	773	622
52	30	25	45	19,98	23,78	56,24	703	595
53	20	25	55	12,59	22,47	64,94	793	642
54	15	25	60	9,19	21,87	68,94	822	—
55	$53\frac{1}{3}$	$26\frac{2}{3}$	20	41,36	29,54	29,10	657	516
56	$56\frac{2}{3}$	$28\frac{1}{3}$	15	45,24	32,30	22,46	653	470
57	65	30	5	55,45	36,55	8,00	656	—
58	20	30	50	12,77	27,35	59,88	782	699
59	15	30	55	9,31	26,61	64,08	813	750
60	$16\frac{2}{3}$	35	$48\frac{1}{3}$	10,61	31,78	57,61	804	712
61	40	40	20	29,70	42,43	27,87	714	474

Die in Tab. 19 vereinigten Konzentrations-Temperaturangaben betreffen nicht auf Schnitten liegende Gemenge. Diese Schmelzen wurden im wesentlichen zur Aufklärung der Vorgänge in den bereits kristallisierten Gemengen untersucht.

Das Konzentrationsdreieck A' B' C' (Fig. 30) wird durch die Begrenzungskurve A' F' C' in das

Gebiet $A'B'C'F' = \mathfrak{M}'$ der unbeschränkten Mischbarkeit der drei Komponenten im kristallisierten Zustand und in die Mischungslücke $A'F'C'A'$ zerlegt. Bis zum Verschwinden der flüssigen Phase weisen die Abkühlungskurven aller Schmelzen außerhalb der Mischungslücke nur ein Erstarrungsintervall auf, wogegen diejenigen der Konzentrationen aus der Lücke selbst, mit Ausnahme der Grenzfälle, zwei oder drei thermische Effekte erkennen lassen. Die Lücke wird durch die Projektion der Kurven DE, EG und JE in die Felder $\mathfrak{A}'$, $\mathfrak{D}'$ und $\mathfrak{C}'$ zerlegt. In $\mathfrak{A}'$ sind Calciumchlorid oder sehr calciumchloridreiche ternäre Mischkristalle das erste Ausscheidungsprodukt, in $\mathfrak{C}'$ bariumchloridreiche ternäre Mischkristalle. $\mathfrak{D}'$ ist das Existenzgebiet der Verbindung D_{11}.

Während sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase längs DE ändert, kristallisieren gleichzeitig Calciumchlorid und die Verbindung D_{11} aus. Der Grenzkurve GE entspricht die Kristallisation von Calciumchlorid bezw. calciumchloridreichen Mischkristallen neben ternären Mischkristallen mit größerem Bariumchloridgehalt. Die Kurve JE ist in ihrem Teil JT, der nur einen geringen Temperaturabfall aufweist, Umsetzungskurve. In T wird sie zu einer steiler abfallenden Grenzkurve TE, die die Existenzgebiete von D_{11} und ternären Mischkristallen scheidet[1]. T ist der Berührungspunkt der von C_5' an J'E' gelegten Tangente.

Eutektische ternäre Kristallisation findet nur in Schmelzen statt, deren Zusammensetzung Punkten entspricht, die innerhalb des Dreiecks $A'X'C_5'$ liegen (Fig. 30). Die in E neben der Schmelze dieser Zusammensetzung koexistierenden Phasen werden durch die Ecken des Dreiecks $A'X'C_5'$ angegeben. Dies sind die Verbindung D_{11} (C_5'), ein Mischkristall von der Zusammensetzung X' mit ca. 57 Mol.-% $CaCl_2$, 19 Mol.-% $SrCl_2$ und 24 Mol.-% $BaCl_2$ und reines oder nahezu reines Calciumchlorid. Denn es ist nicht möglich, experimentell festzustellen, ob die Ecke A' des Dreiecks $A'X'C_5'$ genau in A' oder etwas davon entfernt auf der Begrenzungskurve anzunehmen ist, weil eine Ent-

[1] Vgl. H. Brand, dies. Jahrb. 1913. I. 20.

scheidung darüber nicht getroffen werden kann, ob das Absinken der Temperatur der sekundären thermischen Effekte in Schnitt IV (Fig. 25) auf Mischkristallbildung zurückzuführen ist, oder ob die Erscheinung des gleitenden Eutektikums vorliegt[1]. X' ergibt sich durch Zuhilfenahme des Punktes H' der Fig. 22, der auf Schnitt I die Konzentration einer Schmelze angibt, deren Kristallisationsbahn den eutektischen Punkt gerade noch erreicht. Legt man von A' des Drei-

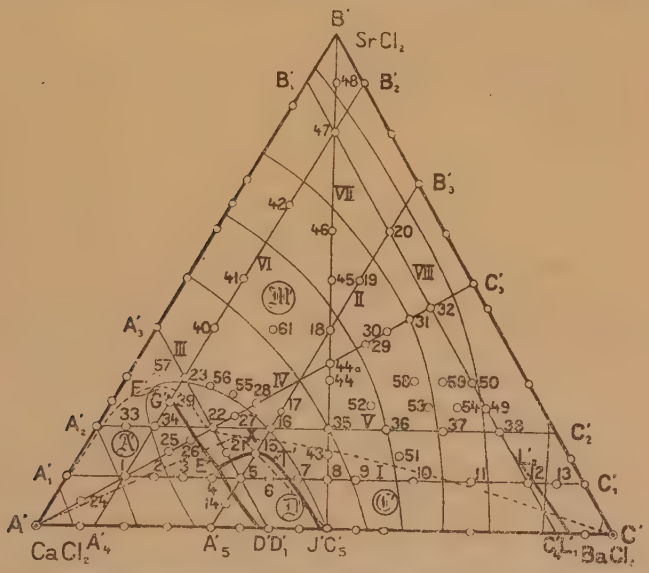


Fig. 30. Konzentrationsdreieck und Isothermen des ternären Systems Calciumchlorid—Strontiumchlorid—Bariumchlorid.

ecks A'B'C' (Fig. 30) einen Strahl durch H', so schneidet dieser die Begrenzungskurve A'F'C' im Punkt X'. In den Schmelzen 7 und 8 außerhalb des Dreiecks A'X'C_5' findet auch noch ternäre eutektische Kristallisation statt. Dies erweist sich als ein Überschreitungsvorgang, indem sich die primär ausgeschiedenen (Ca, Sr, Ba) Cl_2-Mischkristalle nicht vollständig in die Verbindung $CaCl_2$. $BaCl_2$ umsetzen.

Während in dem System Lithiumchlorid—Natriumchlorid—Kaliumchlorid das Gebiet der Mischungslücke

[1] Vgl. E. Korreng, Diss. Berlin 1913; — Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVII. 84. 1913.

den größten Teil des Konzentrationsdreiecks einnimmt (Fig. 14), ist in dem System Calciumchlorid—Strontiumchlorid—Bariumchlorid die Mischfähigkeit der Komponenten eine ungleich größere. Die Kristallisation erfolgt so, daß sich die Konzentrationen der sich jeweilig ausscheidenden Mischkristalle gut austauschen (Annäherung an die Erstarrung zweiter Art von F. A. H. Schreinemakers [1]).

Die in das Dreieck A'B'C' im Abstand von 50° eingezeichneten Erstarrungsisothermen bringen die Form der Sättigungsflächen der flüssigen Phasen zum Ausdruck. Das Kristallisationsintervall beträgt im Gebiet $\mathfrak{M}'$ ca. 20°. Die Schmelzisothermen liegen daher ca. 20° unterhalb der Erstarrungsisothermen.

Die Reaktionen im kristallisierten Zustand.

A. Thermische Untersuchung.

Die binären (Sr, Ba) Cl_2-Mischkristalle erleiden bei der Temperatur der Kurve P Q (Fig. 21) eine durch die Dimorphie des Bariumchlorids bedingte enantiotrop-dimorphe Umwandlung (vgl. p. 161). Dieser Umwandlung sind auch die ternären (Ca, Sr, Ba) Cl_2-Mischkristalle unterworfen. In den Fig. 22—29 sind die thermisch ermittelten Daten über die Dimorphie der ternären Mischkristalle zu Kurven zusammengestellt, die durch schwarze Punkte gekennzeichnet sind. Dabei ist zu bemerken, daß diese Kurven nicht nur den Beginn der Umwandlung angeben, sondern daß sie außerdem in den Teilen, die unterhalb 600° liegen, einen zweiten Kristallisationsvorgang veranschaulichen, nämlich die Bildung einer ternären Verbindung.

Fig. 31 bildet ein räumliches Modell ab, das nach den Werten der Fig. 22—29 konstruiert wurde. Darin entspricht etwa das außerhalb von U V W liegende Flächenstück $\mathfrak{U}$ der dimorphen Umwandlung, die Fläche $\mathfrak{V}$, innerhalb von U V W, der Bildung der Verbindung. $\mathfrak{L}$ ist die durch die Mischungs- und die Übergangslücke bedingte Grenzfläche. Zur Vereinfachung wurde die von der Temperaturachse CC' bei 630°

[1] F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Chem. 50. 190. 1904.

ausgehende Kurve fortgelassen, die $\mathfrak{L}$ in zwei, den beiden Arten der Lücken entsprechende Teile zerlegt.

Dimorphe Umwandlung der ternären Mischkristalle. — Die im binären System Strontiumchlorid—

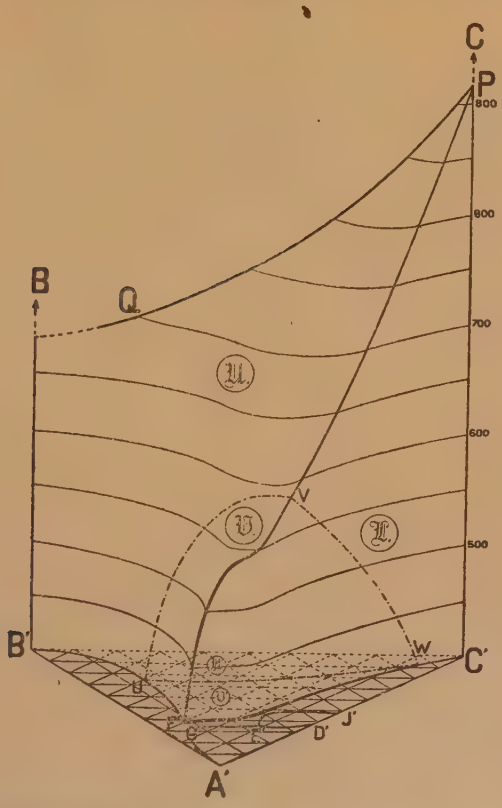


Fig. 31. Raummodell zur Darstellung der Vorgänge im kristallisierten Zustand.

$\mathfrak{U}$ = Gebiet der dimorphen Umwandlung der ternären Mischkristalle.
$\mathfrak{V}$ = Gebiet der ternären Verbindung D_{111}.
$\mathfrak{L}$ = Mischungs- und Übergangslücke.

Bariumchlorid auftretende Umwandlungskurve PQ (Fig. 21) setzt sich im ternären Gebiet in einer in das Innere des Konzentrationstemperatur-Prismas mit der Temperatur steil abfallenden Fläche $\mathfrak{U}$ (Fig. 31) fort. Die dimorphe Umwandlung geht demnach in einem großen Teil der ternären Gemenge im bereits völlig kristallisierten Zustand vor sich. Nur in dem

kleinen Gebiet der Schmelzen mit weniger als 10 Mol.-% $CaCl_2$ und $SrCl_2$, ließ sich auf der Liquidusfläche die vom Punkt L_1 des binären Systems Calciumchlorid—Bariumchlorid ausgehende Umwandlungskurve $L_1 L_2$ verfolgen (Fig. 30). In Schmelzen mit größerem Gehalt an Calciumchlorid und Strontiumchlorid ist bereits vor dem Beginn der Umwandlung die flüssige Phase verschwunden. Die Abkühlungskurven dieser Schmelzen weisen im Gegensatz zu denen der Gemenge mit sehr geringem Calciumchlorid—Strontiumchlorid-Gehalt außer dem primären Kristallisationsintervall ein einfaches, getrennt davon

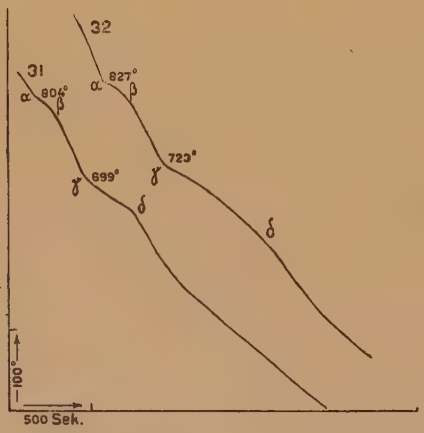


Fig. 32. Abkühlungskurven der Schmelzen 31 und 32.

liegendes Umwandlungsintervall auf. In Fig. 32 sind die Abkühlungskurven der Schmelzen 31 und 32 wiedergegeben. Die Intervalle $\alpha\beta$ bezeichnen die Bildung von β-(Ca, Sr, Ba) Cl_2-Mischkristallen. Bei β ist auch der letzte Rest der flüssigen Phase aufgebracht. Längs $\beta\gamma$ erfolgt dann die weitere Abkühlung der vollständig kristallisierten Gemenge. In γ beginnt die Umwandlung der β-Mischkristalle in die α-Modifikation, die in δ beendet ist.

Die ternäre Verbindung D_{111}. — Wie das Raummodell zeigt (Fig. 31), und wie besonders deutlich aus Schnitt IV (Fig. 25) hervorgeht, nimmt die in PQ beginnende Fläche $\mathfrak{U}$ schließlich einen nahezu horizontalen Verlauf an, indem sie zur Fläche $\mathfrak{B}$ wird. Die ihr entsprechenden ther-

mischen Effekte lassen sich noch in Gemengen mit 5 Mol.-% Bariumchlorid nachweisen. Die Schmelzen aus dem Konzentrationsintervall $g_1' c_3'$ des Schnittes IV (Fig. 25) kristallisieren einheitlich zu einer Art von Mischkristallen, deren Zusammensetzung der Ausgangskonzentration entspricht. In Schmelzen $A' g_1'$ dagegen ist das nicht der Fall. Aber immer hat ein Teil der Mischkristalle die Zusammensetzung eines Punktes der Begrenzungskurve in der Nähe von 22. Infolgedessen bilden sich die thermischen Effekte, aus denen das Stück $\alpha_4 \beta_4$ der Kurve $\alpha_4 \beta_4 \gamma_4$ (Schnitt IV) gewonnen wurde, bei ungefähr gleichen Temperaturen aus. In dem Raummodell kann dieses

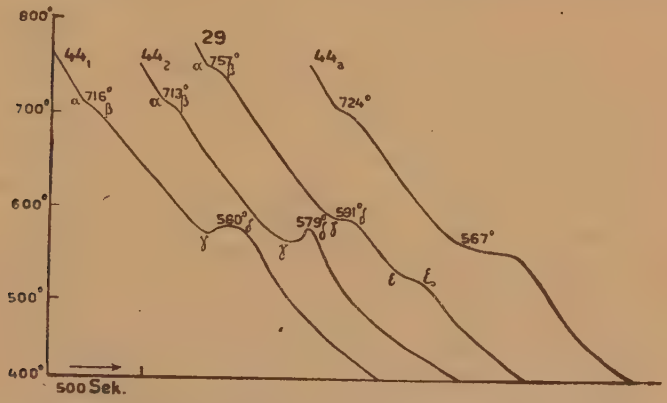


Fig. 33. Abkühlungskurven der Schmelzen 44_1, 44_2, 29, 44 a.

Kurvenstück $\alpha_4 \beta_4$ ebenso das Stück $a_5 \beta_5$ der Kurve $\alpha_5 \beta_5 \gamma_5$ des Schnittes V (Fig. 26) nicht mit veranschaulicht werden, weil sie in die Mischungslücke hineinragen.

Die Abkühlungskurven der Schmelzen, die zur Konstruktion der Fläche $\mathfrak{B}$ herangezogen wurden, unterscheiden sich wesentlich von den Abkühlungskurven, auf denen sich die Dimorphie der ternären Mischkristalle bemerkbar macht (Fig. 32, 33). Während dort sekundäre Intervalle vorhanden waren, finden sich hier an deren Stelle deutliche Haltezeiten, die häufig mit einer starken Unterkühlung einsetzen. Besonders prägt sich auf der zweiten Abkühlungskurve der Schmelze 44 die starke Unterkühlung aus; sie erreicht hier den Betrag von 20° (Fig. 33). Da diese Haltezeiten nur auf den zu

Schnitt IV vereinigten Schmelzen bei ungefähr konstanter Temperatur einsetzen, so sind sie hier vergleichbar und können deshalb in das Konzentrations-Temperatur-Diagramm eingezeichnet werden (Fig. 25). Das Maximum der Dauer (280 Sekunden) dieser Wärmetönungen hat die Haltezeit der Abkühlungskurve 44a (Fig. 33). Schmelze 44a enthält die Komponenten im Verhältnis ihrer Molekulargewichte. Demnach hat die ternäre Verbindung die Formel $CaCl_2 . SrCl_2 . BaCl_2 = D_{111}$ (Calciumstrontiumhexachlorobariat). Thermisch ist diese Verbindung dadurch charakterisiert, daß sie unter Wärmezufuhr bei ca. 550° in ternäre β-(Ca, Sr, Ba) Cl_2-Mischkristalle übergeht.

Ähnliche Reaktionen in kristallisierten Phasen hat R. Nacken[1] bei der Untersuchung des binären Systems aus den Sulfaten des Kaliums und des Silbers beobachtet. Er zeigte, daß die aus dem Schmelzfluß kristallisierenden $(K, Ag)_2 SO_4$-Michkristalle bei tieferer Temperatur sich in eine Verbindung $K_2 SO_4 . 3 Ag_2 SO_4$ umwandeln (vgl. auch das System $Na_2 SO_4$—$K_2 SO_4$[1]).

Experimentell ließ sich nicht scharf die Grenze zwischen den Gebieten $\mathfrak{U}$ und $\mathfrak{V}$ festlegen. Infolgedessen sind die ermittelten thermischen Daten durch einen einzigen Kurvenzug dargestellt. Nur in einem Fall aus dem Grenzgebiet, nämlich in der Schmelze 29, wurden nach Verschwinden der flüssigen Phase zwei Wärmetönungen beobachtet. Fig. 33 gibt die Abkühlungskurve von 29 wieder. Darin entspricht das Intervall $\alpha\beta$ der Bildung von Mischkristallen aus dem Schmelzfluß, das Intervall $\gamma\delta$ der dimorphen Umwandlung dieser Mischkristalle, die Haltezeit $\varepsilon\zeta$ der Bildung der Verbindung. Im Diagramm des Schnittes IV (Fig. 25) ist das Auftreten zweier Effekte durch das Kurvenstück $\varepsilon\zeta$ angedeutet.

B. Optische Untersuchung.

Um die in den kristallisierenden Gemengen vor sich gehenden Reaktionen mittels eines Mikroskops direkt zu beobachten, wurde ein Öfchen mit elektrischer Widerstandsheizung benutzt, in dem die zu untersuchenden Schmelzen auf einer Quarzglasplatte verflüssigt wurden.

[1] R. Nacken, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXIV. 54. 1907.

Nach Verschwinden der flüssigen Phase ist nur eine Kristallart zu erkennen. Bei weiterer Abkühlung verhalten sich die Präparate verschieden, je nachdem sie aus Gemengen der Konzentrationsgebiete $\mathfrak{U}'$ oder $\mathfrak{V}'$ genommen wurden. Die Präparate 30, 32 und 49 aus dem Gebiet $\mathfrak{U}'$ ließen erkennen, daß nach Beendigung der Kristallisation der β-(Ca, Sr, Ba)Cl_2-Mischkristalle und nach Ablauf gewisser Zeiten eine sehr schnell sich ausbreitende schwache Verdunkelung des Gesichtsfeldes erfolgte. Andere Erscheinungen wurden nicht beobachtet, so daß diese Trübung der Dimorphie zuzuschreiben war.

Ganz anders verliefen die Vorgänge in den Präparaten aus dem Konzentrationsgebiet $\mathfrak{V}'$. So traten in Schmelze 18 einige Zeit nach dem Verschwinden der flüssigen Phase schwarze Kerne auf, die sich langsam vergrößerten und allmählich über das ganze Gesichtsfeld ausbreiteten, bis es völlig dunkel erschien. In der Schmelze 28 wuchsen die schwarzen Kerne noch langsamer. Das Gesichtsfeld wurde nicht vollständig dunkel, sondern es blieben durchsichtige, von Mischkristallen erfüllte Zwischenräume. In diesen hellbleibenden Teilen traten während der weiteren Abkühlung bis zur Zimmertemperatur zahlreiche Spaltrisse auf.

Die Dünnschliffe aus den Kristallisationsprodukten der Gemenge 35, 44, 44a, 18 zeigen im gewöhnlichen Licht nur Strukturelemente einer Art (Taf. II Fig. 4), die von vielen unregelmäßigen Spaltrissen durchsetzt sind, außer diesen Spaltrissen ist nichts zu bemerken, was auf die starke Wärmetönung im kristallisierten Zustand hindeutet. Zwischen gekreuzten Nicols dagegen erkennt man bei starker Vergrößerung, daß die anscheinend einheitlichen Mischkristallkomplexe eine feine lamellare Struktur besitzen, die auf die Bildung von sehr kleinen Stäbchen der doppeltbrechenden Verbindung D_{111} zurückzuführen ist.

In den Dünnschliffen der Präparate 28 und 55, deren Untersuchung im optischen Ofen ergeben hatte, daß die Umbildung der Mischkristalle zu D_{111} nicht vollständig vor sich geht, sind die nicht veränderten Teile von den umgewandelten leicht zu unterscheiden. Die letzteren sind im gewöhnlichen Licht weniger durchsichtig. Bei gekreuzten

Nicols erkennt man in diesen Stellen die obengenannten doppeltbrechenden Stäbchen der Verbindung D_{111}.

Es ergibt sich also, daß die sich aus dem Schmelzfluß absetzenden großen Mischkristallindividuen, d. s. die im gewöhnlichen Licht im Dünnschliff erkennbaren Strukturelemente, bei der Temperatur der Wärmetönung im kristallisierten Zustand, sich in die Verbindung D_{111} umwandeln, und dabei in ein kleines Haufwerk von Kristallen zerfallen. Diese Mischkristalle stellen daher bei gewöhnlicher Temperatur Pseudomorphosen der Verbindung D_{111} nach (Ca, Sr, Ba) Cl_2-Mischkristallen dar.

Zusammenfassung.

Es wurden die Dreistoffsysteme

Lithiumchlorid—Natriumchlorid—Kaliumchlorid und

Calciumchlorid—Strontiumchlorid—Bariumchlorid

thermisch und kristallographisch untersucht.

Als Schmelztemperaturen der reinen Stoffe fand ich für

Lithiumchlorid	609°
Natriumchlorid	802
Kaliumchlorid	774
Calciumchlorid	773
Strontiumchlorid	870
Bariumchlorid	960

I. Die Komponenten des binären Systems Lithiumchlorid—Kaliumchlorid (Tab. 2; Fig. 12, 15) sind im kristallisierten Zustand nicht mischbar und weisen auch nicht Verbindungsfähigkeit auf. Der eutektische Punkt (D) wurde bei 361° und der Konzentration mit ca. 58 Mol.-% KCl gefunden.

In den Systemen

Lithiumchlorid—Natriumchlorid (Tab. 1; Fig. 11, 16) und

Natriumchlorid—Kaliumchlorid (Tab. 3; Fig. 16)

bilden die Komponenten kontinuierliche Reihen von Mischkristallen, deren Schmelzkurven Minima bei 552° und 72 Mol.-% LiCl (M_1 Fig. 11, 16) bezw. 661° und 50 Mol.-% NaCl (M_2 Fig. 13, 16) liegen. Die Mischkristalle sind bei tieferen Temperaturen nicht existenzfähig. Die Begrenzungskurven der Mischungslücken ($R_1 N_1 O_1$ Fig. 11, 16

und $R_2 N_2 O_2$ Fig. 13, 16) weisen Maxima bei 271° und ca. 58 Mol.-% LiCl (N_1) bezw. 402° und ca. 50 Mol.-% NaCl (N_2) auf.

Die thermischen Ergebnisse fanden durch das Studium von Dünnschliffen ihre Bestätigung.

II. Die Kristallisationsvorgänge im Dreistoffsystem Lithiumchlorid—Natriumchlorid—Kaliumchlorid werden durch die Fig. 16 dargestellt. Diese ist aus den Konzentrations-Temperatur-Diagrammen der Schnitte I—VIII und unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Abkühlungskurven einiger nicht auf Schnitten liegenden Schmelzen konstruiert worden. Das Konzentrationsdreieck A'B'C' wird durch die Projektion A'F'C' der Begrenzungskurve AFC in zwei Teile zerlegt. $\mathfrak{M}'$ stellt das Gebiet der unbegrenzten Mischbarkeit im kristallisierten Zustand dar, $\mathfrak{L}'$ die Mischungslücke, die die Grenzkurve DG bedingt. DG steigt vom eutektischen Punkt D des binären Systems A—C um 3—4° an und endet etwa bei der Konzentration LiCl 51,5 Mol.-%, NaCl 11,5 Mol.-%, KCl 37 Mol.-%.

Die Entmischung der bei tieferen Temperaturen nicht existenzfähigen (LiNa)Cl- und (Na, K) Cl-Mischkristallarten wird durch Aufnahme von ganz geringen Mengen von Kaliumchlorid bezw. Lithiumchlorid erniedrigt.

Infolge der großen Ausdehnung der Mischungslücke weisen die Dünnschliffe fast aller Kristallisationsprodukte die gleiche Struktur auf. Sie zeigen in der Mehrzahl, abgesehen von Grenzfällen, eine Mischkristallart in ein Eutektikum eingesprengt, das aus dieser kristallisierten Phase und einer zweiten Mischkristallart besteht.

Die Dünnschliffe aus Präparaten, die Konzentrationen des Gebietes $\mathfrak{M}'$ der unbegrenzten Mischbarkeit im kristallisierten Zustand entsprechen, sind durch unvollständigen Umsatz der sich ausscheidenden Mischkristallarten nicht homogen und lassen eine pseudoeutektisch kristallisierte Restschmelze erkennen.

III. Die im ternären System Calciumchlorid—Strontiumchlorid—Bariumchlorid (Tab. 10—18; Fig. 21—33) auftretenden Kristallisationsvorgänge werden durch Fig. 30 dargestellt. Die Begrenzungskurve A'F'C' zerlegt das Dreieck A'B'C' in zwei Teile.

A. In der Mischungslücke A'F'C'A' findet sich bei einer Konzentration von ca. 64 Mol.-% $CaCl_2$, 12 Mol.-% $SrCl_2$ und 24 Mol.-% $BaCl_2$ und der Temperatur von 590° der ternäre eutektische Punkt E. Die in ihn einmündenden Kurven monovarianten Gleichgewichtes DE, GE und JE trennen drei Sättigungsflächen. Primäres Kristallisationsprodukt

der Fläche $\mathfrak{D}$ ist die Verbindung $CaCl_2 . BaCl_2 = D_{11}$,

der Fläche $\mathfrak{C}$ ternäre bariumchloridreiche Mischkristalle, deren Zusammensetzung durch Punkte der Begrenzungskurve A'F'C' gegeben ist,

der Fläche $\mathfrak{A}$ reines Calciumchlorid oder stark calciumchloridhaltige ternäre Mischkristalle.

Erreicht die flüssige Phase die Zusammensetzung von Punkten einer Grenzkurve, so kristallisieren die Stoffe der betreffenden sich in dieser Kurve schneidenden Flächen aus.

Hierbei ist zu bemerken, daß die Kurve monovarianten Gleichgewichts JE nur von E bis T eine eutektische Grenzkurve ist, während die Strecke JT der Umsetzung der ternären bariumchloridreichen Mischkristalle in die Verbindung $CaCl_2 . BaCl_2 = D_{11}$ entspricht.

Die Grenzkurve GE endet bei einer Konzentration von ca. 65 Mol.-% $CaCl_2$, 26 Mol.-% $SrCl_2$, 9 Mol.-% $BaCl_2$.

Die Kristallisationsbahnen von Schmelzen, deren Konzentrationen innerhalb des Dreiecks $A'X'C_5'$ liegen, erreichen den ternären eutektischen Punkt E. Die in E koexistierenden Phasen sind die Verbindung $CaCl_2 . BaCl_2 = D_{11}$, ein ternärer Mischkristall X von der Zusammensetzung mit ca. 57 Mol.-% $CaCl_2$, 19 Mol.-% $SrCl_2$, 24 Mol.-% $BaCl_2$ und praktisch reines Calciumchlorid.

B. Die Fläche $\mathfrak{M}$ ist das Gebiet der unbeschränkten Mischbarkeit im kristallisierten Zustand. Die Schmelzen dieses Konzentrationsgebietes kristallisieren einheitlich zu einer Art von Mischkristallen.

Da Bariumchlorid und ebenso die binären und ternären Mischkristalle dimorph sind, so geht vom Punkt L_1 des binären Systems Strontiumchlorid—Bariumchlorid eine Umwandlungskurve aus, die experimentell bis L_2 verfolgt

werden konnte. Sie trennt ein α- von einem β-(Ca, Sr, Ba)Cl_2-Mischkristallgebiet.

Sowohl von dieser Kurve $L_1 L_2$, als auch von der Umwandlungskurve P Q des binären Systems Strontiumchlorid—Bariumchlorid nimmt eine Fläche der dimorphen Umwandlung der ternären Mischkristalle in das Innere des Konzentrations-Temperatur-Prismas ihren Ausgang. Fig. 31 veranschaulicht ein räumliches Modell dieser Flächen in perspektivischer Darstellung. Die bereits völlig kristallisierten Mischkristalle wandeln sich in eine ternäre Verbindung um. Ihre Existenzfläche geht in die Fläche der dimorphen Umwandlung über. Wie aus dem Maximum ihrer Bildungswärme und der durch optische Untersuchung festgestellten vollständigen Umwandlung der betreffenden Mischkristallarten geschlossen werden konnte, hat sie die Formel

$D_{111} = Ca\,Cl_2 . Sr\,Cl_2 . Ba\,Cl_2$ (Calciumstrontiumhexachlorobariat).

Die Kurve U V W der in Fig. 31 dargestellten Fläche grenzt ungefähr das Gebiet $\mathfrak{V}$, in dessen Schmelzen die Bildung der Verbindung vor sich geht, von dem Gebiet $\mathfrak{U}$, das der dimorphen Umwandlung der Mischkristalle entspricht.

Es wurde also im ternären Gebiet die Existenz einer binären und einer ternären Verbindung nachgewiesen, nämlich

$D_{11} = Ca\,Cl_2 . Ba\,Cl_2$ (Calciumtetrachlorobariat), Kristallisations-Temperatur 631° und

$D_{111} = Ca\,Cl_2 . Sr\,Cl_2 . Ba\,Cl_2$ (Calciumstrontiumhexachlorobariat), Kristallisations-Temperatur ca. 500°.

Diese Verbindungen sind die beiden einzigen bis jetzt bekannt gewordenen Vereinigungen unter den Chloriden der alkalischen Erden.

Diese Arbeit führte ich auf Anregung des Herrn Geheimen Bergrates Professor Dr. Th. Liebisch im Mineralogisch-petrographischen Institut der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin aus.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für die freundliche Unterstützung bei dieser

Arbeit und ganz besonders für die große Förderung, die ich durch ihn bei meinen mineralogischen Studien erfuhr, herzlich zu danken.

Nicht minder schulde ich großen Dank Herrn Dr. phil. E. Korreng für seine mir nie versagte Hilfe in Rat und Tat.

Berlin, Min.-petrogr. Inst. der Universität, Juli 1914.

(Eingegangen 29. August 1914.)

Tafel-Erklärungen.

Tafel I.

Fig. 1. Einfachbrechende Mischkristalle aus Lithiumchlorid und Natriumchlorid. 20 Mol.-% Li Cl. Gew. Licht. Lin. Vergr. 35fach. p. 146.

„ 2. Einfachbrechende, ungeschlossenen Formen angehörende Lithiumchloridkristalle in einer eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und regulärem Kaliumchlorid. 40 Mol.-% K Cl. Gew. Licht. Lin. Vergr. 45fach. p. 147.

„ 3. Einfachbrechende (Na, K) Cl-reiche Mischkristalle (Li, Na, K) Cl in einer eutektischen Grundmasse aus fast rein binären Mischkristallen (Li, Na) Cl und (Na, K) Cl. Dünnschliff 45. 35 Mol.-% Li Cl, 30 Mol.-% Na Cl, 35 Mol.-% K Cl. Gew. Licht. Lin. Vergr. 50fach. p. 160.

„ 4. Ternäre Mischkristalle aus den drei einfachbrechenden Bestandteilen Li Cl, Na Cl und K Cl in einer Grundmasse aus kristallisierter Restschmelze. Dünnschliff 65. 10 Mol.-% Li Cl, 80 Mol.-% Na Cl, 10 Mol.-% K Cl. Gew. Licht. Lin. Vergr. 40fach. p. 160.

Tafel II.

Fig. 1. Reguläres Doppelsalz D_{11} = $Ca Cl_2$. $Ba Cl_2$ in einer eutektischen Grundmasse aus dieser Verbindung und doppeltbrechendem Calciumchlorid. 45 Mol.-% $Ba Cl_2$. Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 50fach. p. 161.

„ 2. Große Einsprenglinge von Doppelsalz $Ca Cl_2$. $Ba Cl_2$ in einer eutektischen Grundmasse.

Dünnschliff 5. 60 Mol.-% $Ca Cl_2$, 10 Mol.-% $Sr Cl_2$, 30 Mol.-% $Ba Cl_2$. Gew. Licht. Lin. Vergr. 70fach. p. 166.

„ 3. Randlich in reguläres Doppelsalz $Ca Cl_2$. $Ba Cl_2$ umgewandelte α-(Ca, Sr, Ba) Cl_2-Mischkristalle in einer Grundmasse aus
1. D_{11} und einer ternären Mischkristallart (Kristallisation längs TE),
2. D_{11}, Mischkristallart X und $Ca Cl_2$ (Kristallisation in E).

Dünnschliff 8. 45 Mol.-% $Ca Cl_2$, 10 Mol.-% $Sr Cl_2$, 45 Mol.-% $Ba Cl_2$. Gew. Licht. Lin. Vergr. 60fach. p. 166, 175.

Fig. 4. Ternäre Mischkristalle (Ca, Sr, Ba) Cl_2 durch die Wärmetönung im kristallisierten Zustand stark mit Spaltrissen durchsetzt. Dünnschliff 18. 30 Mol.-% $CaCl_2$, 40 Mol.-% $SrCl_2$, 30 Mol.-% $BaCl_2$. Gew. Licht. Lin. Vergr. 50fach. p. 166.

„ 5. Eutektische Struktur entstanden

1. durch gleichzeitige Kristallisation von D_{11} und ternären Mischkristallen (Kristallisation längs TE),
2. durch eutektische Kristallisation von D_{11}, Grenzmischkristallen X und $CaCl_2$ (Kristallisation in E). Das grobe ternäre Eutektikum umgibt im Dünnschliff in einer helleren Zone die schon ausgeschiedenen dunkler erscheinenden Kristallarten feinerer Struktur.

Dünnschliff 15. 55 Mol.-% $CaCl_2$, 15 Mol.-% $SrCl_2$, 30 Mol.-% $BaCl_2$. Gew. Licht. Lin. Vergr. 60fach. p. 166.

„ 6. Ternäre Mischkristalle (Ca, Sr, Ba) Cl_2. Dünnschliff 16. 20 Mol.-% $CaCl_2$, 60 Mol.-% $SrCl_2$, 20 Mol.-% $BaCl_2$. Gew. Licht. Lin. Vergr. 55fach. p. 175.

Lebenslauf.

Ich, Walter Schaefer, evangelischer Konfession, wurde am 30. November 1890 zu Berlin als Sohn des Hauswartes Hermann Schaefer und seiner Ehefrau Luise, geb. Schurmann, geboren. Von meinem 6.—10. Lebensjahr besuchte ich eine Gemeindeschule meiner Vaterstadt, von 1901—1910 die dortige Friedrichs-Werdersche-Oberrealschule, die ich Ostern 1910 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um mich dem Studium der Naturwissenschaften zu widmen. Von Ostern 1910 bis Ende Sommersemester 1914 studierte ich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin. Von Ostern 1913 bis Ostern 1914 war ich an der Kgl. Technischen Hochschule zu Charlottenburg als Hörer eingeschrieben. Am 10. Mai 1912 bestand ich am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin das chemische Verbandsexamen.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 28. August 1914.

Während meiner Studienzeit nahm ich an den Vorlesungen und Übungen folgender Herren Dozenten teil:

Ascherson †, Belowsky, Benecke, Branca, Brauer †, Claussen, Engler, Frischeisen-Köhler, Gabriel, Groll †, Grunmach, v. Guttenberg, Haberlandt, Heymons, van't Hoff †, Holtermann, Jaeger, Lasson †, Less, Liebisch, P. Magnus, Marckwald, Marcuse, Nernst, Penck, Rawitz, Reinhardt, Riehl, Rubens, F. E. Schulze, Stremme, Stumpf, Vierkandt, Volkens †, Wichelhaus, v. Wilamowitz-Moellendorf.

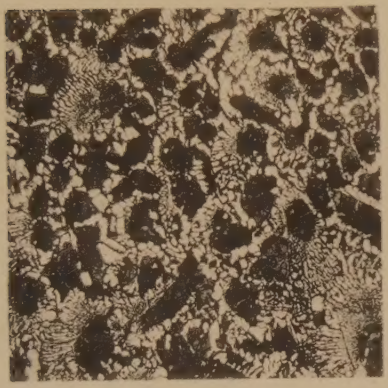
1.

2.

3.

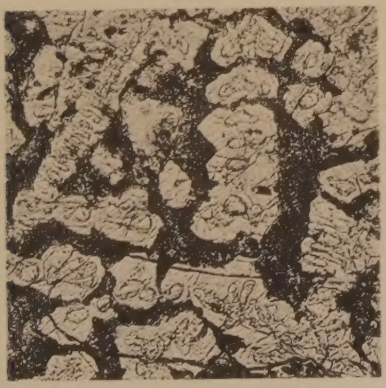
4.

W. Schaefer: Ternäres System Li Cl — Na Cl — K Cl.



1.

2.



3.

4.

5.

6.

W. Schaefer: Ternäres System $CaCl_2$ — $SrCl_2$ — $BaCl_2$.

Druck von Carl Grüninger Nachf. Ernst Klett, Stuttgart.